



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**TONI HOLM**  
**LITIUMIONIAKUSTON MATALAT LÄMPÖTILAT HUOMIOIVA**  
**IMPEDANSSIMALLI**  
Diplomityö

Tarkastaja: professori Heikki Tuusa  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Tieto- ja sähkötekniikan tiedekunta-  
neuvoston kokouksessa  
5. joulukuuta 2012

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Sähkötekniikan koulutusohjelma

**HOLM, TONI:** Litiumioniakuston matalat lämpötilat huomioiva impedanssimalli

Diplomityö, 76 sivua, 3 liitettä

Joulukuu 2013

Pääaine: Sähkökäyttöjen tehoelektroniikka

Tarkastaja: professori Heikki Tuusa

Avainsanat: litiumioniakusto, ekvivalenttipiirimalli, impedanssispektroskopia

Työssä on tutkittu litiumioniakuston impedanssimallintamista taajuuden, varaustilan ja lämpötilan funktiona. Pääpainona on ollut kuitenkin lämpötilan vaikutus akuston impedanssikäyttäytymiseen. Yleensä mallintaminen tehdään yhdelle kennolle eikä koko akustolle, kuten tässä työssä. Koko akuston mallintamisesta ei löydy kovinkaan tutkimuksia, joten tässä työssä on selvitetty, kuinka hyvin samat yhdelle kennolle tehdyt impedanssimallinnuksen metodit soveltuvat koko akustolle.

Mallintamisen kannalta ongelmana on akun epäideaalisuus, epälineaarisuus ja aikamuuttuvuus, jolloin akkua ei voida mallintaa järjestelmässä vain yksinkertaisesti ideaalilähteenä ja sarjaresistanssina. Akun impedanssikäyttäytyminen tulee karakterisoida eri toimintapisteissä, jotta voidaan muodostaa impedanssispektri taajuuden funktiona. Mittaukset tulee suorittaa eri lämpötiloissa ja varaustiloissa, jotta simulointimalliin tarvittavat parametrit voidaan löytää. Tieto akun impedanssikäyttäytymisestä on tärkeä, jotta sen sovitus muuhun järjestelmään voidaan toteuttaa mahdollisimman hyvin.

Työssä muodostettiin ekvivalenttipiirimalli litium-rautafosfaattiakustolle, jonka komponenttiparametrit haettiin mittaamalla akuston impedanssia sekä eri varaustiloissa, että lämpötiloissa. Ekvivalenttipiirimalli esitettiin simulointimallina Simulink-ohjelman avulla. Simulointimallin tuloksia verrattiin akustosta mitattuihin arvoihin, joiden välillä ei ollut suurta eroa. Työssä todettiin, että impedanssimittaukset ja simulointimallin luonti onnistuu kokonaisuudelle akustolle, mikä on tärkeä tieto akuston sovelluskehittäjille. Impedanssimittauksien suoritus ei myöskään vaadi erittäin suurta mittaustarkkuutta, sillä akuston suuri jännite sallii enemmän häiriötä. Toisin sanoen mittauslaitteisto ei välttämättä tarvitse olla tarkoitukseen suunniteltu erittäin kallis impedanssispektroskopialaite, kuten yhden kennon mittauksissa.

Tämä työ oli osa Tekesin rahoittamaa valtakunnallista sähköajoneuvojen EVELINA-testiympäristöä.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Electrical Engineering

**HOLM, TONI:** Temperature depended impedance model of the lithium-ion battery pack for low temperatures

Master of Science Thesis, 76 pages, 3 appendixes

December 2013

Major: Power electronics and drives

Examiner: Professor Heikki Tuusa

Keywords: lithium-ion battery pack, equivalent circuit model, impedance spectroscopy

In this thesis an impedance modelling of lithium-ion battery pack is studied as the function of frequency, a state of charge and temperature. The priority of study has been to investigate the effect of temperature change in impedance. Generally modelling is implemented for one cell instead of the whole battery pack. In this thesis, the aim was to find if the same method of the impedance modelling of one cell applies to the whole battery pack.

Difficulties of modelling are related to non-ideality, non-linearity and non-stationary of the battery. This means that just an ideal source with series resistance is not accurate enough to simulate the battery. The impedance of the battery has to be measured as the function of frequency to characterise an impedance behaviour in different operating points. The measurements of impedance have to be done in the different temperatures and states of charge to be able to find the parameters of the model. Information given by impedance behaviour is important to fit battery pack to the whole system.

In this thesis, the equivalent circuit model is constructed for iron phosphate battery pack which component parameters were measured in the different temperatures and states of charge. The equivalent circuit model was later implemented in Simulink simulation model. The results of simulation were compared with measurements which did not show big differences. As a conclusion of work the measuring of the impedance and creating the simulation model is possible to do for the whole battery pack which is really an important result for application developers. It is also possible to measure the impedance of battery pack without expensive electroimpedance spectroscopy because the high voltage of series connected cells is providing more noise allowing measuring environment.

This thesis was part of electric vehicles test environment called EVELINA funded by TEKES.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisellä yliopistolla sähkötekniikan laitoksella osana Tekesin rahoittamaa valtakunnallista sähköajoneuvojen tutkimusta EVELINA. Työn tavoitteena oli muodostaa matalat lämpötilat huomioiva simulointimalli litium-ioniakustolle.

Haluan kiittää kaikkia rahoittajia, jotka ovat mahdollistaneet diplomityön tekemisen. Kiitos työn tarkastajalle ja ohjaajalle Heikki Tuusalle. Kiitokset diplomityön lukemisesta ja neuvoista Pertti Järventaustalle, Antti Rautiaiselle ja Joni Markkulalle. Erityiskiitokset tutkimusryhmän jäsenille Jenni Rekolalle, Anssi Mäkiselle ja Antti Virtaselle. Kiitän myös muita Sähkötekniikan laitoksen työntekijöitä hyvästä työyhteisöstä. Kiitokset myös elektroniikan luotettavuus- ja pakkaustekniikan ryhmälle, jotka mahdollistivat työskentelyn opiskelun ohella. Tietysti kiitokset myös perheelleni ja kavereilleni tuesta koko opiskeluajan.

Zürichissä 10.11.2013

Toni Holm  
Seminarstrasse 82  
8057 Zürich  
Switzerland  
puh. +358 40 8409938

# SISÄLLYS

1	Johdanto.....	1
2	Litiumioniakut.....	3
2.1	Rakenne.....	3
2.2	Ominaisuudet.....	5
2.2.1	Jännite ja jänniteprofiili.....	6
2.2.2	Energiatiheys.....	6
2.2.3	Tehotiheys.....	7
2.2.4	Varaustila.....	7
2.2.5	Varauksen pysyvyys.....	8
2.2.6	Varautumiskyky.....	8
2.2.7	Energiahyötysuhde.....	8
2.2.8	Lämpötila .....	8
2.2.9	Sykli-ikä.....	10
2.2.10	Varastointi-ikä.....	10
2.2.11	Kalenteri-ikä.....	10
2.3	Akkukemiat.....	10
3	Akun mallintaminen yleisesti.....	13
3.1	Malleja energiavarastoille.....	13
3.2	Ekvivalenttipiirimalli.....	14
3.3	Simulointimallin sisäänmeno- ja ulostuloparametrit.....	14
3.3.1	Impedanssi.....	15
3.4	Akun sisäisten parametrien mittaus.....	16
3.5	Mallintamisen ongelmat.....	17
4	Mallintamisessa käytettävät elementit.....	19
4.1	Randlesin piiri.....	19
4.1.1	Ohmiset häviöt .....	21
4.1.2	Kaksoiskerroskapasitanssi .....	22
4.1.3	Varauksensiirtoresistanssi .....	24
4.1.4	Warburg-impedanssi.....	25
4.2	Constant phase -elementti.....	26
4.3	ZARC-elementti.....	27
4.3.1	ZARC-elementin approksimointi piirikomponenteilla.....	27
4.4	Warburg-impedanssin eri tyypit.....	31
4.4.1	Epäideaalinen Warburg-impedanssi.....	33
4.4.2	Ideaalin Warburg-impedanssin approksimointi piirikomponenteilla .....	34
4.4.3	Epäideaalin Warburg-impedanssin approksimointi piirikomponenteilla.....	36

5	Toimintapisteen vaikutus.....	39
5.1	Varaustila.....	41
5.2	Lämpötila.....	44
5.2.1	Lämpötilan vaikutus resistiivisiin häviökomponentteihin.....	45
5.2.2	Lämpötilan vaikutus elektrolyyttiin.....	48
5.2.3	Lämpötilan vaikutus muihin häviöihin.....	49
5.2.4	Lämpötilan vaikutus purkauskapasiteettiin.....	49
5.2.5	Lämpötilan vaikutus latauskapasiteettiin.....	51
6	Mittausmenetelmät ja tulokset.....	54
6.1	Vaatimuksia impedanssispektrometrialle.....	54
	Aikamuuttuvuus.....	54
	Epälineaarisuus.....	55
	Epäideaalisuus.....	55
6.2	Mittaustavat.....	55
	Avoimen piirin tilanne.....	56
	Kelluva tilanne.....	56
	Jatkuva purkaus/lataus.....	56
	Mikrosykli.....	56
6.3	Mittausjärjestelyt.....	57
6.4	Mittausten suorittaminen.....	59
6.5	Mittaustulokset.....	60
7	Simulointimalli.....	63
7.1	Simulointitulokset.....	66
8	Yhteenveto.....	71
	Lähdeluettelo.....	72
	Liite 1: Sovituskäyrät.....	77
	Liite 2: Simulointimallit.....	80
	Liite 3: Simuloinnit.....	84

# TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

## Symbolit

$A$	reaktion taajuustekijä
$A_o$	elektroodin aktiivinen pinta-ala
AC	vaihtovirta
C, C	kondensaattori, kapasitanssi
DL	diffuusiokerroksen tyyppi
$E_a$	reaktion aktivoitumisenergia
F	Faradayn luku
$f$	taajuus
$i(t)$	virran hetkellisarvo
$k_i$	Arrheniuksen lain ennustama reaktionopeusvakio
L, L	kela, induktanssi
$l$	matka
$M$	konsentraatio, molaarisuus
$N_A$	Avogadron vakio
$n$	elektronien määrä mooleissa
$Q$	induktanssi, kapasitanssi tai resistanssi
$q$	elektronien varaus
R, R	vastus, resistanssi
$R_{\text{brake}}$	jarruvastus
$R_k$	yleinen kaasuvakio
$T$	lämpötila kelvineissä
$u(t)$	jännitteen hetkellisarvo
$V_{oc}$	akun avoimen piirin jännite
$V_{\text{akku}}$	akun toimintajännite
$X$	reaktanssi
$Z$	impedanssi
$\eta_{\text{lataus}}$	lataamisen hyötysuhde
$\eta_{\text{purkaus}}$	purkamisen hyötysuhde
$\eta_s$	elektrodipotentiaali (ylijännite)
$\kappa$	johtavuus
$\phi$	kulma
$\omega$	kulmanopeus

## Indeksit

bw	taaksepäin
chZARC	ZARC impedanssin karakteristinen taajuus

CPE	constant phase element
ct	varauksensiirto
D	diffuusio
d	depressio
dl	kaksoiskerros, ei-faradinen
el	elektrolyytti
es	energiavarasto (akusto)
f	faradinen
fw	eteenpäin
j	imaginääriosa
n	nimellinen
o	vakio, itseis
Ox	hapettuva aine
Pore	huokoinen (epäideaalinen)
R	pelkistytvä aine
r	reaaliosa
w	Warburg
ZARC	ZARC-impedanssi
ZA, ZB, ZC, ZD, ZE	ZARC-impedanssin approksimoinnin R ja C alaindeksit

### Lyhenteet

18650 kenno	Standardikokoinen kenno halkaisijaltaan 18,6 mm ja pituudeltaan 65,2 mm.
BMS	Akunhallintajärjestelmä (Battery Management System).
C-luku	Purku- tai latausvirran suuruus akun ampeeritunti luvun monikertoina.
CPE-elementti	Reaalimaailman systeemien vasteiden kuvaamiseen kehitetty sähkökemiallinen komponentti (matemaattinen malli).
DOD	Akun purkaussyvyys (Depth of Discharge)
EDL	Kaksoiskerros (Electrical Double Layer). Elektrolyytti-elektrodirajapinnassa esiintyvä sähköinen kaksoiskerros.
EIS	Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Käytetään sähkökemiallisten rajapintojen rakenteiden kartoittamiseen.
EIS-spektri	Sähkökemiallisen systeemin kompleksitasoinen impedanssikuvaaja.
Ekvivalenttipiirimalli	Fysikaaliskemiallista prosessia mallintava sähköinen piiri, joka koostuu vastuksista, kapasitansseista, induktansseista ja sähkökemiallisista elementeistä.



MEISP	Ohjelma, joka sovittaa kompleksisen epälineaarin mittausdatan laadittuun ekvivalenttipiirimalliin pienimmän neliösumman menetelmällä (CNLS).
Randlesin piiri	Sähkökemiallisen systeemin mallintamiseen käytettävä ekvivalenttipiirimalli.
SEI	Passivointikalvo (Solid Electrolyte Interface). Elektrodin päälle muodostuva suojakalvo, kun elektrolyytti reagoi elektrodin kanssa.
SOC	Akun varaustila (State of Charge)
Warburg-impedanssi	Mallintaa aineensiirtoresistiivisyyttä elektrodi-elektrolyyttirajapinnan yli.
ZARC-elementti	ZARC-elementti on CPE-elementin ja resistanssin rinnankytkennästä muodostuva impedanssimallintamiseen käytetty sähkökemiallinen komponentti.

# 1 JOHDANTO

Litiumioniakuista ensimmäisenä mieleen tulee matkapuhelimien ja sähköautojen akut. Litiumioniakuilla on kuitenkin paljon muita sovelluskohteita, kuten hybridikäytöt, joilla voidaan parantaa erilaisten voimanlähteiden hyötysuhteita tai optimoida tehotuottoa eri käyttötilanteissa. Litiumioniakun etu on suuri energiatiheys verrattuna muihin akkukemioihin. Suuri energiatiheys tarkoittaa, että samaan tilavuuteen varastoituva energia on suurempi ja kokonaismassa on pienempi kuin esimerkiksi lyijyakuissa. Mallintamisen kannalta ongelmana on kuitenkin akun epäideaalisuus, epälineaarisuus ja aikamuuttuvuus, jolloin akkua ei voida mallintaa järjestelmässä vain yksinkertaisesti ideaalilähteenä ja sarjaresistanssina. Akun impedanssikäyttäytyminen tulee karakterisoida eri toimintapisteissä, jotta akun sovitus järjestelmään voidaan toteuttaa mahdollisimman hyvin.

Akun impedanssimallin selvittämiseksi tulee olla käsitys, kuinka rakenteen eri osioista muodostuu kokonaisimpedanssi. Sisäisen rakenteen kartoittamiseen voidaan käyttää sähkökemiallista impedanssispektroskopiaa EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), jolla saadaan selville rakenteesta, mm. elektrodeista ja elektrolyytistä, muodostuva impedanssi taajuuden funktiona. EIS-menetelmä on varteenotettava vaihtoehto, sillä akun impedanssi voidaan selvittää avaamatta akkua. Lähinnä vain akun kehittäjillä ja valmistajilla on mahdollisuus mitata eri rakenneosien impedanssit, mutta soveltajille akun avaaminen ja sitä kautta karakterisointi on liian monimutkainen, kallis ja aikaa vievä toimenpide.

Työssä selvitetään litiumioniakkujen impedanssimallinnuksen tämän hetkistä tilannetta. Matemaattisten impedanssimallien approksimointi esitetään käyttäen ainoastaan  $R$ ,  $L$  ja  $C$  piirikomponentteja ja mitattavan akuston kokonaisimpedanssimalli määritetään näihin komponentteihin perustuen. Ekvivalenttipiirimalliin haetaan mittauksien perusteella eri toimintapisteiden parametriarvot, jotka määritetään taajuuden, varaustilan ja lämpötilan funktiona. Kyseistä mallia simuloidaan ja verrataan akuston mitattuun vasteeseen.

Luvussa 2 esitellään akun rakenne ja sen toimintaperiaate. Luvussa esitetään tärkeimpiä akun ominaisuuksia, jotka yleensä ovat esitetty datalehdillä. Luvussa 2 kerrotaan myös eri litiumioniakkukemioista ja sen vaikutuksista. Luvussa 3 esitetään erilaisia malleja akun mallintamiseen, joista tarkemmin on kerrottu ekvivalenttipiirimallista ja kuinka voidaan mitata mallissa tarvittavat parametrit. Luvussa 4 käsitellään ensiksi sähkökemiallisen akun perusmallia ja esitetään sen sisältämät komponentit. Perusmallin komponenteille esitetään vaihtoehtoisia komponentteja, joita

on käytetty tämä diplomityön simulointimallin kehittämiseen. Mallinnuksessa käytettävälle sähkökemiallisille komponenteille esitetään myös niiden approksimointi piirikomponenteilla. Luvussa 5 käydään läpi mistä tekijöistä litiumioniakun impedanssispektri muodostuu ja käydään läpi varaustilan ja lämpötilan vaikutusta siihen. Luvussa kerrotaan myös lämpötilan vaikutuksista elektrolyyttiin, purkauskapasiteettiin ja latauskapasiteettiin. Luvussa 6 kerrotaan eri mittausmenetelmistä, tässä diplomityössä käytetystä mittausjärjestelystä ja analysoidaan mittautuloksia. Luvussa 7 on muodostettu ekvivalenttipiirimalli, joka toteuttaa mittauksien impedanssispektrit. Ekvivalenttipiirimallille on haettu parametriarvot, joihin perustuen on muodostettu Simulink-malli, jonka simulointituloksia on vertailtu mittautuloksiin. Luvussa 8 on esitetty yhteenveto työstä.

## 2 LITIUMIONIAKUT

Akut jaetaan pääasiassa kahteen pääryhmään: primääriparisto eli kertakäyttökemno ja sekundaariparisto eli ladattava kemno. Primääriparistossa tapahtuva reaktio on yksisuuntainen, jolloin purkausreaktion vaikutus akun sisäisiin kemikaaliyhdisteisiin on lopullinen, eikä paristoa voida enää ladata. Sekundaariparistossa eli akussa tapahtuva reaktio on reversiibeli eli reaktio voidaan kääntää lataamalla akkua. Yleisesti akkuja ei kutsuta paristoiksi, sillä paristo sanaa tulisi käyttää vain ei-ladattavista kemnoista. Tässä työssä käsitellään ladattavia akkuja, joista käytetään nimeä akku viitattaessa yhteen kemnoon ja akusto, kun kyseessä on useampi kemno. [2, 3]

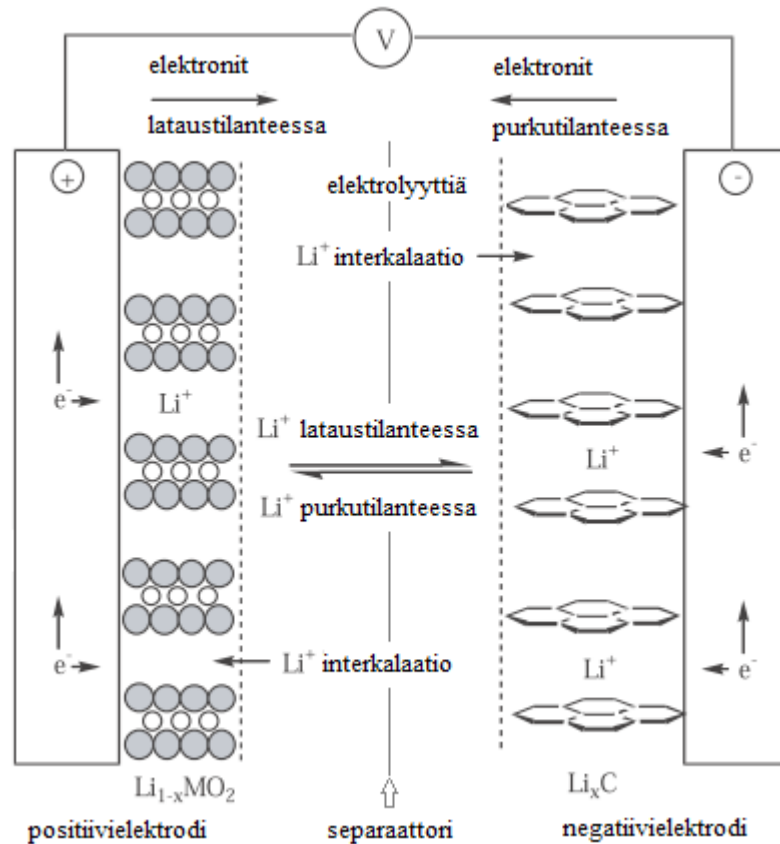
Kemnotyypit voidaan karkeasti jaotella kemnojen fyysisen rakenteen perusteella: nappiparistot (button cell), sylinterimäiset kemnot (cylindrical cell), elleptiset kemnot, särmäiset kemnot ja muut erikoiskemnot, kuten litteät kemnot. Sylinterimäiset kemnot voidaan edelleen jakaa hylsymäiseen (bobbin roll) ja kääretorttumaiseen (swiss roll) kemnotyyppiin [3]. Tässä diplomityössä ei ole otettu kantaa kemnotyyppiin, sillä työtä on täytynyt rajata. Asia on kuitenkin hyvä tiedostaa, sillä kemnotyyppillä saattaa olla merkittävä vaikutus akun impedanssikäyttäytymiseen mm. lämmönsiirto-ominaisuuksien takia.

### 2.1 Rakenne

Akku koostuu neljästä pääkomponentista: positiivielektrodi, negatiivielektrodi, elektrolyytti ja separaattori. Yhtenä rakenneosana voidaan pitää myös elektrodin päälle muodostuvaa SEI-kerrosta, jonka vaikutus voi näkyä impedanssimittauksissa. Litiumioniakun pää rakenneosat ja toiminta on esitetty kuvassa 1.

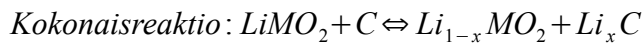
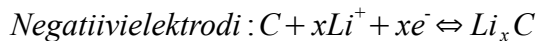
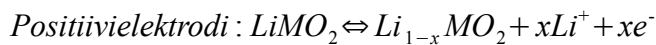
Litiumioniakun toiminta perustuu kemialliseen hapetus-pelkistysreaktioon. Reaktion aktiiviset elektrodimateriaalit ovat litiuminoitu negatiivielektrodi, yleensä grafiitti (C), ja litiummetallioksidi ( $LiMO_2$ ) positiivielektrodina. Normaalissa käyttötilanteessa litium esiintyy ioneina ja vain väärinkäytön yhteydessä metallina. Kumpaakin elektrodia kutsutaan ns. interkalaatiomateriaaleiksi, eli niillä on kyky sitoa litiumioneja rakenteeseensa, ja tästä syystä negatiivielektrodia voidaan kutsua litiuminoiduksi.

Kun litiumionimakkua ladataan, sen positiivielektrodi hapettuu, jolloin elektrodi luovuttaa elektroneja ja litiumioneja rakenteestaan. Litiumionit siirtyvät elektrolyytin läpi negatiivielektrodille, jossa tapahtuu pelkistymisreaktio, eli litiumionit interkaloituvat grafiitin kiderakenteeseen. Irronneet elektronit siirtyvät samanaikaisesti ulkoisen piirin kautta negatiivielektrodille.



Kuva 1: Litiumioniakun rakenne ja toiminta [1]

Hyvä muistisääntö on, että elektronit ja litiumionit siirtyvät aina samaan suuntaan. Akun purkuhetkellä hapettuminen tapahtuu päinvastaisesti negatiivielektrodilla ja pelkistyminen positiivielektrodilla. Tapahtumien kemialliset reaktiot ovat (latausreaktiot tapahtuvat oikealle): [1]



Elektrodien välille syntyy potentiaaliero johtuen elektronien ylimäärästä negatiivielektrodilla ja elektronien vajeesta, eli positiivisista ioneista, positiivielektrodilla. Kun akku kytketään ulkoiseen virtapiiriin, muodostuu suljettu virtapiiri, jolloin negatiivielektrodiin (grafiittiin) sitoutuneet elektronit alkavat virrata positiivielektrodille eli katodille. Anodi menettää vähitellen varauksensa luovuttaessaan elektronit katodille, jolloin varausero tasoittuu ja akku ajautuu vähitellen tasapainotilaan, jolloin energiaa ei ole enää saatavilla. [1]

Vuorilehdon esittämän ajatuksen mukaan [3] voitaisiin sanoa, että anodi on ”työpaikka”, jossa halutaan käydä tekemässä vain tarvittava työ ja katodi on ”mökki”, jossa

elektronit haluavat olla. Tällöin akkua ladattaessa mennään töihin ja purettaessa mökille eli töihin mentäessä tarvitaan aina työtä, jotta akku saadaan ladattua. Kotiinpaluu tapahtuu spontaanisti.

Elektrolyytti toimii ionijohtavana tienä litiumioneille, eikä sen tulisi johtaa elektroneja. Käytännössä elektrolyytti kuitenkin johtaa huonosti elektroneja, minkä vuoksi akussa esiintyy hieman itseispurkaavuutta. Elektrodienvälissä sijaitsee myös separaattori, joka estää elektrodien koskettamasta toisiaan eli oikosulun. Separattori on ns. kalvo, joka on tehty esim. nylonista, polyeteenistä tai polypropeenista. Sen täytyy olla mahdollisimman ohut, jotta se johtaa ioneja ja kuluttaa mahdollisimman vähän tilaa aktiivisilta materiaaleilta. Se ei saa olla kuitenkaan niin ohut ja heikko, että elektrodien pinnalle metalloituneet dendriitit voivat oikosulkea kennon. Separattorin ionijohtavuus tulisi olla hyvä, mutta sen elektronijohtavuus huono. Separattori voi olla kennon kallein rakenneosana hankalan valmistusprosessin vuoksi. [2, 17].

Litiumionien suunta vaihtelee onko kyseessä lataus- vai purkausreaktio, kuten elektronienkin suunta. Litiumioneista käytetään nimeä kationit, kun ne siirtyvät katodille ja anionit, kun suuntana on anodi. Virran suunta on historiallisista syistä määritetty vastakkaiseksi elektronien suuntaan nähden eli ionien suunnan mukaan. Akkujen elektrodeista on parempi käyttää negatiivi- ja positiivelektrodi nimitystä, sillä anodin ja katodin paikka vaihtuu riippuen onko kyseessä lataus- vai purkausreaktio. Yleisesti kirjallisuudessa puhutaan anodista ja katodista, jolloin oletuksena on purkutilanne. Tällöin negatiivelektrodi on anodi. [2, 3]

Grafiitin (negatiivelektrodin) pinnalle muodostuu suojaava SEI-kerros (Solid Electrolyte Interface) grafiitin reagoiessa elektrolyytin kanssa, jota voidaan pitää akun yhtenä ns. rakenneosana [2]. SEI-kerrosta kutsutaan jossain lähteissä myös passivointikalvoksi [8]. SEI-kerros lisää akun pitkäikäisyyttä, mutta korkea lämpötila, epäpuhtaudet ja lataus-purkaus-syklit hajottavat sitä. SEI-kerros tosin muodostuu uudelleen, mutta kuluttaa aktiivista litiumia ja elektrolyyttinestettä. SEI-kerroksen merkittävä muodostuminen ja tarpeellisuus riippuu kuitenkin elektrodimateriaaleista.

## 2.2 Ominaisuudet

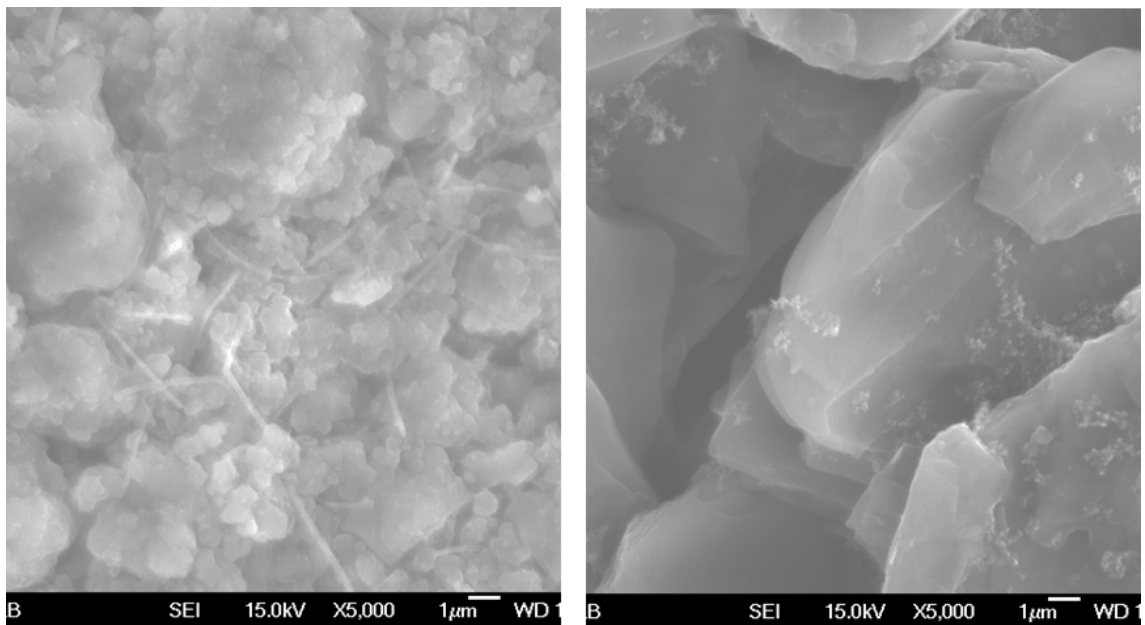
Akun ominaisuuksia ovat muun muassa: jännite, jänniteprofiili, energiatiheudet Wh/kg ja Wh/l, tehotiheydet W/kg ja W/l, varaustila, varauksen pysyvyys (charge retention), varautumiskyky (charge acceptancy), energiahyötysuhde (energy efficiency), minimi- ja maksimilämpötila, sykli-ikä (cycle life), kalenteri-ikä (calendar life) ja varastointi-ikä (shelf life). Muita akun valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat hinta, turvallisuus ja ympäristöystävällisyys.

### 2.2.1 Jännite ja jänniteprofiili

Akun napajännite muodostuu elektrodien välisestä potentiaalierosta, joka johtuu käytettävien elektrodimateriaalien sähkökemiallisista potentiaaleista. Metallien sähkökemiallinen jännitesarja kertoo, kuinka helposti metallit luovuttavat elektronin eli hapettuvat. Esimerkiksi litium luovuttaa helpommin elektronin kuin rauta tai alumiini. Tästä kyvystä johtuen metalleilla on sähkökemiallinen potentiaali, jolloin positiivi- ja negatiivielektrodien yhdistelmästä voidaan laskea kennosta saatava jännite. Elektrodimateriaalit vaikuttavat myös jänniteprofiiliin eli kuinka jyrkästi tai loivasti akun jännite laskee varaustilan funktiona. [3]

### 2.2.2 Energiatiheys

Wh/kg ja Wh/l kertoo energian massan ja jälkimmäinen tilavuuden suhteen. Energiatiheys määräytyy lähinnä akkukemiasta ja elektrodien kiderakenteesta. Elektrodien kiderakenteen kiteiden suuruus kertoo onko akun energiaominaisuudet parempia kuin teho-ominaisuudet. Suuret kiteet kuvassa 2 oikealla varastoivat paljon energiaa ja vastaavasti luovuttavat hitaasti energiaa pienen elektrodi-elektrolyytti kosketuspinta-alan vuoksi. Toisin sanoen akku optimoidaan joko energia-akuksi tai tehoakuksi käyttötarkoituksen mukaan. [3]



Kuva 2: Samalta etäisyydeltä kuvattu grafiittielektrodin kiderakenne tehokennossa (vas.) ja energiakennossa (oik.) [39]

### 2.2.3 Tehotiheys

W/kg ja W/l kertoo tehon massan ja jälkimmäinen tilavuuden suhteen. Pienet elektrodien kiteet kuvassa 2 vasemmalla luovuttavat energiansa nopeammin kuin suuret kiteet, sillä pienet kiteet muodostavat epätasaisen pinnan ja kasvattavat kosketuspinta-alaa elektrolyytin kanssa. Teho on suoraan verrannollinen jännitteeseen, kuten myös energia, jolloin elektrodien välinen jännite tulisi olla mahdollisimman suuri. [3]

### 2.2.4 Varaustila

Erityisen paljon akun ominaisuuksiin vaikuttaa varaustila eli SOC (State of Charge), joka määrittää akun sen hetkisen varaustilan ja täyden akun suhteena:

$$SOC = \frac{Ah_{täynnä} - Ah_{käytetty}}{Ah_{täynnä}} \quad (1)$$

Varaustila 0 % SOC ei vastaa akun jännitettä 0 V, vaan akulle on määritetty tietty alarajajännite, milloin varaustila on 0 % ja tietty ylärajajännite, milloin se on 100 %. Täyden ja tyhjän akun varaustilan jännitealue määräytyy akun turvallisista käyttörajoista. Kun akkua ladataan, niin akun aktiiviset kemikaalit reagoivat, jolloin aktiivisten kemikaalien loputtua akku on täysi. Jos latausta yhä jatketaan, niin akku lämpenee, josta aiheutuu haitallisia reaktioita. Reaktiot voivat olla peruuttamattomia, jolloin akun kapasiteetti kärsii. Syntynyt lämpö voi saada aikaan painetta ja aiheuttaa jopa akun räjähtämisen. [29]

Ylipurkaminen ei ole niin vaarallinen, mutta se voi myös vahingoittaa akkua. Litiumionikennon ylipurkaminen 0,3 V:lla saattaa aiheuttaa 66 % häviön kapasiteetissa ja vastaavasti ylilataaminen 0,1 V – 0,25 V:lla 80 % häviön, mutta se ei vielä vaaranna turvallisuutta [2]. Vaarallisuus ja kapasiteettihäviöt kuitenkin riippuvat litiumioniakun akkukemiasta eli elektrodien materiaaleista. Elektrodimateriaalit hajoavat vähittäin, jos kennon jännite toistuvasti laskee alle 2 V hieman pidemmäksi aikaa. Litiumkoboltti ja litiumaaniakut kestävät useita syklejä, ennen kuin toistuvasti liian alhainen jännite saa aikaan pysyvän kapasiteettihäviön. Tässä diplomityössä käytetyllä litiumrauta-fosfaattikennolla kapasiteettihäviö saattaa tapahtua jo muutaman syklin jälkeen. [2]

Varaustilojen 100 % ja 0 % erotus ei aina tarkoita akun tiedoissa mainittua ampeerituntimäärää, esim. 90 Ah, vaan erotus riippuu purkunopeudesta (tehosta) ja lämpötilasta. Peukalosääntönä voidaan sanoa, että tehon kasvaessa ja lämpötilan pienentyessä saadaan vähemmän energiaa, koska häviöt (impedanssi) kasvavat. Tästä johtuen myöskään varaustilaa ei voida päätellä suoraan sen hetkisestä napajännitteestä, sillä napajännite ei laske lineaarisesti ja siinä esiintyy ajautumista, kun akkua ei rasiteta.

Varaustilaa yleensä käytetään tutkimuksissa funktiona, esim. impedanssi varaustilan funktiona. Varaustila (SOC) on purkaussyvyyden (DOD) käänteisluku.



### 2.2.5 Varauksen pysyvyys

Akun varauksen pysyvyys johtuu itsepurkautumisnopeudesta, johon vaikuttaa ns. huonot, ei-halutut reaktiot, jotka kuluttavat akkua. Lämpötilan nousu kasvattaa reaktionopeuksia, jolloin ei-halutut reaktiot nopeutuvat eli varauksen pysyvyys huonontuu. Varauksen pysyvyys paranee, kun elektrolyytillä on mahdollisimman huono elektronijohtavuus ja separaattorilla mahdollisimman hyvä kyky estää elektronien läpäisy [2]. Varauksen pysyvyyttä kuvataan jossain lähteissä [1] varastointi-ikällä.

### 2.2.6 Varautumiskyky

Varautumiskyky kuvaa akun kykyä vastaanottaa latausvirtaa purkamisen jälkeen. Jos akun varautumiskyky on hyvä, sen energiahyötysuhde on paranee, sillä pienemmän resistiivisyyden myötä latauksessa hukkaan kulunut energia on pienempi. Ominaisuus on tärkeä silloin, kun lyhytaikaisia latauksia esiintyy paljon eli esimerkiksi sähköautoissa. [6]

### 2.2.7 Energiahyötysuhde

Energiahyötysuhde kertoo hetkillisen akun toimintapisteen hyötysuhteen. Hyötysuhde vaihtelee virran, taajuuden, lämpötilan ja varaustilan funktiona, sillä akun sisäinen impedanssi muuttuu toimintapisteen mukaan. Lataamisen hyötysuhde saadaan selville

avoimen piirin jännitteen  $V_{oc}$  ja akun toimintajännitteen  $V_{akku}$  suhteella  $\eta_{lataus} = \frac{V_{oc}}{V_{akku}}$  ja

purkauksessa toisinpäin  $\eta_{purkaus} = \frac{V_{akku}}{V_{oc}}$  [7]. Toimintajännite latauksessa on akun sisäisen jännitehäviön verran suurempi kuin avoimen piirin jännite. Purkauksessa toimintajännite on sisäisen jännitehäviön verran pienempi kuin avoimen piirin jännite.

### 2.2.8 Lämpötila

Minimi- ja maksimilämpötila antavat käyttöympäristön rajat. Akut ja paristot saattavat toimia hyvin vielä käyttöympäristön ulkopuolella, mutta niiden ominaisuuksien on katsottu heikentyvän merkittävästi, tai käyttö lämpötilarajojen ulkopuolella saattaa vahingoittaa ja kuluttaa akun loppuun huomattavasti normaalikäyttöä nopeammin. Lämpötilarajat täytyy ottaa huomioon myös turvallisuuskohdasta, sillä haitalliset reaktiot saattavat olla tuhoisia liian suurissa lämpötiloissa [4]. Korkea lämpötila saattaa aiheuttaa mm. elektrolyytin kaasuuntumista ja johtaa akun sisäisen paineen kasvuun, joka voi johtaa räjähdykseen tai muutoin rikkoa akun. Korkea lämpötila kuluttaa myös elektrodia suojaavaa SEI-kerrosta. [29]

Kaikkien reaktioiden nopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa, myös epätoivottavien sivureaktioiden eli korroosioreaktioiden, jotka kuluttavat akkua. Reaktionopeuden ja lämpötilan suhdetta voidaan ennustaa empiirisellä Arheniuksen lailla [38]

$$k_i = A_o e^{-E_a/R_k T} \quad , \quad (2)$$

jossa  $A_o$  on reaktion taajuustekijävakio,  $E_a$  reaktion aktivoitumisenergia [kJ/mol],  $R_k$  on yleinen kaasuvakio ja  $T$  on lämpötila kelvineissä. Arheniuksen lain mukaan kemiallisten reaktioiden reaktionopeus kasvaa eksponentiaalisesti lämpötilan noustessa. Yhtälön miinus-merkkinen eksponentti on reaktion aktivointienergian  $E_a$  ja kineettisen energian keskiarvon  $RT$  suhde. Lämpötilan kasvaessa suhde pienenee ja miinusmerkin ansiosta reaktionopeus  $k$  kasvaa. Kahden eri lämpötilan  $T$  avulla voidaan laskea lämpötilan muutokseen tarvittava aktivointienergioiden muutos. [38]

Akun lämpötila olisi hyvä pitää alle 25 °C epätoivottavien sivureaktioiden vuoksi. Peukalosääntönä voidaan sanoa, että 10 °C lämpötilan nousu lyhentää akun elinikää puolella, koska Arheniuksen lain mukaan reaktionopeus kasvaa kaksinkertaiseksi [2, 4]. Tämä perustuu siihen, että elektrodireaktioiden aktivointienergia on suuruusluokaltaan sama kuin Arheniuksen lain mukaan laskettu reaktionopeuden kaksinkertaistumiseen tarvittava aktivointienergia [33]. Kaksinkertaistunut reaktionopeus kasvattaa myös ei-haluttujen reaktioiden nopeudet kaksinkertaiseksi, jolloin oletuksena akun elinikä puolittuu [38]. Tällöin suositeltu maksimilämpötila ei tulisi olla liian suuri, jotta voidaan taata akun pitkäikäinen toiminta. Toisaalta myös ns. suotavien reaktioiden nopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa, jolloin akusta saadaan nopeammin virtaa eli suurempi teho. [3, 4]

Akun alhaisinta käyttölämpötilaa rajoittaa reaktioiden hitaus. Litiumionit liikkuvat hitaasti kiinteissä aineissa, kuten elektrodimateriaaleissa. Myös orgaanisten elektrolyyttien sähkönjohtokyky alenee merkittävästi alhaisissa lämpötiloissa. Peukalosääntönä litiumakkujen käyttölämpötiloiksi voidaan sanoa -20 °C - +50 °C. Tehoakut tosin toimivat paremmin kylmissä lämpötiloissa, koska niiden sähkönjohtokyky on suurempi kuin energia-akkujen. [4]

Akun purkaminen kylmissä lämpötiloissa toimii paremmin kuin lataus, sillä purkaustilanteessa suuri osa energiasta muuttuu lämmöksi, ja akku saattaa alkaa toimia paremmin. Latauksessa ei synny merkittävästi lämpöä, eikä grafiittinegatiivielektrodisia (yleisin negatiivielektrodin materiaali) litiumioniakkuja tulisi ladata alle -10 °C lämpötiloissa. Akun lataaminen kylmässä saattaa johtaa litiumionien saostumiseen elektrodin pinnalle, mikä johtaa akun huononpaan suorituskykyyn tai jopa pahimmassa tapauksessa oikosulkuun [4, 35]. Kun elektrodien pinnalle on päässyt saostumaan litiumia, niin lisäsaostuminen tapahtuu yhä helpommin [5]. Litiumionien saostuminen ei kuitenkaan suoranaaisesti päde kaikkiin litiumioniakkukemioihin, esimerkiksi litiumtitanaattinegatiivielektrodilla varustetuille akuille [4]. Litiumtitanaatin standardielektro-

dipotentiaali on niin korkea, jotta litiumin saostumista ei tapahdu helposti kylmissäkään olosuhteissa [41].

### 2.2.9 Sykli-ikä

Akun elinikää kuvaa sen sykli-ikä, joka on lataus-purkaus kertojen määrä, kunnes akun nimelliskapasiteetti on pudonnut 80 % alkuperäisestä kapasiteetista. Yhdeksi lataus-purkaus kerraksi lasketaan 80 % purkaussyvyys eli DOD 80 % (Depth Of Discharge), jolloin akun varaustaso käy SOC 20 %:ssa alkuperäisestä [2, 3]. Sykli-ikä yleisesti määritellään huoneenlämpötilassa. Sykli-ikää tarkastellessa tulee huomioda kuinka suurella virralla syklin lataus- ja purkausjaksot ovat suoritettu, sillä suurempi virta (C-luku) pienentää sykli-ikää. Myös suurempi purkaussyvyys lyhentää sykli-ikää. [1, 2]

### 2.2.10 Varastointi-ikä

Varastointi-ikä kertoo, kuinka kauan käyttämätöntä akkua voidaan varastoida, kunnes se katsotaan käyttökelvottomaksi eli sen eliniän katsotaan päättyneen [2]. Laadukkaat valmistajat määrittävät eliniän yleensä huoneenlämpötilassa, kun 80 % alkuperäisestä kapasiteetista on jäljellä [4]. Litiumionimakuille varastointi-ikä on noin 9 - 12 kk. Litiumpohjaisille paristoille, eli ei-ladattaville kennoille, varastointi-ikä on 5 - 10 vuotta eli huomattavasti pidempi. [1]

### 2.2.11 Kalenteri-ikä

Kalenteri-ikä kertoo, minkä ajan kuluttua akun elinikä on päättynyt riippumatta onko akkua käytetty tai ei [2]. Laadukkaat valmistajat määrittävät eliniän yleensä huoneenlämpötilassa, kun 80 % alkuperäisestä kapasiteetista on jäljellä [4]. Kalenteri-ikä määrittäminen on hieman epämääräistä ja siihen on olemassa toisistaan poikkeavia suosituksia. USABC Electric Vehicle Battery Test Manual Revision 3 [42] mukaan, kalenteri-ikäksi määritellään toiminta-aika, jonka aikana akku kokee sille määritettyä toimintaa, ennen kuin se täyttää akulle määritellyn eliniän päättymiskriteerin. PNGV Battery Test Manual Revision 2 [43] mukaan kalenteri-ikä määritelmä on lähes sama kuin varastointi-ikä, mutta tuona aikana akku kokee jaksollista minimirasitusta. Kalenteri-ikään vaikuttaa mm. lämpötila. Kalenteri-ikää pystytään ennustamaan edellä mainitulla Arrheniuksen lailla. [2]

## 2.3 Akkukemiat

Akkukemialla viitataan akun elektrodimateriaaleihin. Litiumioniakun akkukemian määrittäminen poikkeaa verrattuna lyijyakuun tai nikkelikadmium (*NiCd*) akkuun nähden, sillä litiumioniakuissa yleensä akkukemialla viitataan positiivielektrodin materiaaliin. Lyijyakussa negatiivielektrodi on lyijyä ja positiivielektrodi lyijydioksidia. Nikkelikadmium akussa negatiivielektrodi on kadmiumia ja positiivielektrodi on nik-

kelioksohydroksidia, jolloin akkukemian määrittäminen ei mene pelkän positiivielektrodin mukaan. Positiivielektrodi yleensä määrittelee erilaisille litiumioniakkennoille niiden ominaisuudet, sillä negatiivielektrodina käytetään yleisesti grafiittia. Taulukossa 1 on esitetty muutamia ladattavien kennojen akkukemioita ja niiden energiatheyksiä. [37]

*Taulukko 1: Sekundääriakkukemioiden energiatheyksiä [4, 37]*

Akkukemia:	Energiatheyys:
Lyijy $Pb-PbO_2$	30–50 Wh/kg
Nikkelikadmium $NiOOH-Cd$	45–80 Wh/kg
Nikkelimetallihydridi $NiOOH-MH$	60–120 Wh/kg
Litiumkoboltti $Li-ion(C-CoO_2)$	150–190 Wh/kg
Litiummangaani $Li-ion(C-Mn_2O_4)$	100–135 Wh/kg
Litiumrautafosfaatti $Li-ion(C-FePO_4)$	90–120 Wh/kg

Akun elektrodien materiaalit määräävät, kuinka suuri jännite akusta saadaan. Esimerkiksi yleisimmin käytetty grafiitti negatiivielektrodina antaa tasaisen ja korkean jännitteen 3,6 V, kun positiivielektrodina on kobolttioksidi  $LiCoO_2$ . Toisaalta jotkut valmistajat käyttävät negatiivielektrodina koksia, joka oli aiemmin yleisesti käytetty materiaali. Se on hiilen eräs muoto, kuten grafiittikin. Koksi antaa alemman jännitteen kuin grafiitti, ja sen jännite varaustilan funktiona alenee nopeammin [37]. Elektrodien materiaaleista voidaan siis ennustaa, kuinka jännite käyttäytyy varaustilan funktiona. Elektrodimateriaali määrittää osaksi myös lataus- ja purkausnopeuden. Esimerkiksi, jos negatiivielektrodina käytetään litiumtitanaattia, niin se antaa vain noin 2,2 V jännitteen, mutta mahdollistaa suuremman lataus- ja purkausnopeuden. Sen käyttöikä on myös erittäin pitkä verrattuna grafiittiin ja koksiin. [4]

Akuissa käytettävien materiaalien käyttöä rajoittaa mm. raaka-aineen saatavuus, riittävyys, myrkyllisyys ja turvallisuus. Erityisesti saatavuus muodostaa raaka-aineen hinnan, jolloin perinteisten vaihtoehtojen lisäksi materiaaleihin sekoitetaan myös muita materiaaleja, jolloin tarvitaan vähemmän kallista raaka-ainetta. Esimerkiksi kobolttioksidia voidaan ns. laimentaa alumiinilla, mangaanilla ja nikkelillä. Kun kobolttioksidin laimennukseen käytetään nikkeliä ja alumiinia, saadaan suurempi kapasiteetti. Kun käytössä on nikkeliä ja mangaania, voidaan lisätä turvallisuutta. [4]

Yksi kauan tutkittu materiaali on mangaanioksidi  $LiMn_2O_4$ , joka olisi myrkytöntä ja helposti saatavissa eli halpaa. Sen kapasiteetti on huonompi kuin kobolttioksidilla, mutta jännite on hyvä 3,7 V. Kobolttioksidin energiatheyys on korkea verrattuna mangaanioksidin ja rautafosfaattiin, mutta sen ongelmana on pitkä latausaika [37]. Tässä diplomityössä käytetyissä litiumioniakuissa on rautafosfaattia  $LiFePO_4$ , joka

antaa 3,2 V jännitteen, kun negatiivielektrodina on grafiitti. Sen etuina on turvallisuus ja pitkäikäisyys. Rautafosfaatin saatavuus on hyvä, mutta sen valmistusprosessi ja patenttilanne on hieman hankala, joten sen hinta on kuitenkin korkea. Rautafosfaatti mahdollistaa nopean latauksen ja purkauksen. [4]

Akkujen yksi pääkomponenteista on elektrolyytti, joista yleisin on litiumheksafluorofosfaatti  $LiPF_6$ . Kyseinen elektrolyytti hankaloittaa akkujen valmistusta, sillä litiumheksafluorofosfaatti reagoi erityisen herkästi veden kanssa. Valmistusprosessi täytyy tapahtua hyvin kuivissa tiloissa, sillä liika kosteus aiheuttaa heksafluorofosfaatin hajoamisen fluorivetyhapoksi, joka liuottaa melkein mitä vain. Vaikka lähes jokainen litiumakkuvalmistaja käyttää  $LiPF_6$ -elektrolyyttiä, se kuitenkin poikkeaa lisäainemäärien ja sekoitussuhteiden osalta. Lisäaineilla saadaan mm. lisättyä akun stabiilisuutta eli elinikää ja turvallisuutta. Pienissä polymeeriakuissa, mm. matkapuhelimissa, käytetään geelimäistä elektrolyyttiä. Tämä estää esimerkiksi elektrolyytin valumisriskiä eli estää fluorivetyhapon syntymisen [4]. Luvussa 5.2.2 kerrotaan elektrolyytin vaikutuksesta impedanssiin.

## 3 AKUN MALLINTAMINEN YLEISESTI

Mallintamisen tarkoitus on mahdollistaa kennon tai akuston dynaamisen tilan simulointi. Tieto dynaamisesta käyttäytymisestä on tärkeä, jotta osataan valita tarkoitukseen ominaisuuksiltaan sopiva akku. Akuston käyttäytyminen eri olosuhteissa vaikuttaa mm. jäähdytys- ja lämmitysjärjestelmään ja koko sähkökäytön ohjaukseen. [31]

### 3.1 Malleja energiavarastoille

Eri tyyppiset simulointimallit voidaan jakaa ns. neljään kategoriaan epätarkimmasta tarkimpaan; ideaalimalli, toiminta- tai mustalaatikkomalli, ekvivalenttipiirimalli ja fysikaaliskemiallinen malli. Mallin tarkkuus yleensä kasvaa monimutkaisuuden kasvaessa, mutta niin kasvaa myös tarvittava laskenta-aika. Mallinnuksessa täytyy siis tehdä käyttötarkoitukseen sopiva kompromissi. [8]

Ideaalimalli koostuu ideaalisesta jännitelähteestä, jonka teho oletetaan rajoittamattomaksi. Mallissa sarjaresistanssi kuvaa virran aiheuttamaa jännitelaskua ja akun häviöitä. Ideaalimallin toimintaan ei vaikuta muut toimintapisteen parametrit, kuten taajuus, varaustila ja lämpötila.

Toiminta- tai mustalaatikkomalli simuloi napajännitettä tietämättä laitteen sisäisestä rakenteesta tai sisäisistä parametreista. Mustalaatikkomalli saadaan muodostettua mittauksiin perustuen. [7, 9]

Ekvivalenttipiirimalli mallintaa tärkeimmät fysikaaliskemialliset prosessit. Malli poikkeaa fysikaaliskemiallisesta mallista siinä, että se ei ota tarkasti kantaa sisäisten prosessien jakautumiseen eli niiden paikkaan. Ekvivalenttipiirimalli ei sisällä fysikaaliskemiallisin yhtälöin kuvattuja tekijöitä, vaan kyseisiä tekijöitä on approksimoitu piirikomponenteilla. Ekvivalenttipiirimallitopologiaa voidaan helposti käyttää mallintamaan akkujen ja superkondensaattoreiden toimintaa osana suurempaa kokonaisuutta. Mallinnukseen voidaan käyttää mm. Simulink-ohjelmaa tai piirisimulaattoriohjelmia, kuten PSpice. [8]

Fysikaaliskemiallinen malli mallintaa täysin fysikaaliskemiallisia prosesseja ottaen kantaa niiden jakautumiseen käyttäen osittaisdifferentiaalisia yhtälöitä, mikä tarkoittaa, että yhtälöt sisältävät keskenään riippumattomia muuttujia. Mallin huono puoli on suuri laskenta-aika ja vaikea parametrien hakeminen. Sitä ei voida sellaisenaan käyttää Simulink mallinnukseen. [8]

### 3.2 Ekvivalenttipiirimalli

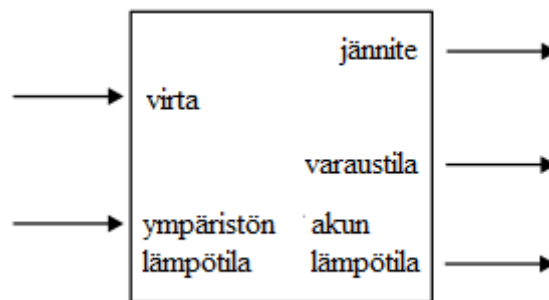
Ekvivalenttipiirimalli muodostetaan mallintamaan systeemin impedanssivastetta, joka voi mallintaa reaktiokulkua, aineensiirtoa ja muita fysikaaliskemiallisia ilmiöitä. Ekvivalenttipiirimalli voi koostua vastuksista, kapasitansseista, induktansseista ja muutamasta sähkökemiallisesta elementistä, joiden muodostama malli tuottaa samanlaisen vasteen kuin todellinen sähkökemiallinen systeemi. [13]

Ekvivalenttipiirimallin tavoitteena on olla mahdollisimman yksinkertainen malli kuvaamaan sähkökemiallista käyttäytymistä, jotta sen luomiseen tarvittavat parametrit olisi mahdollisimman helppo hakea ja simulointiaika olisi mahdollisimman lyhyt. Mallin tulisi antaa mahdollisimman tarkasti mittauksia vastaava impedanssi. Käyttämällä Randlesin sähkökemiallisen kennon mallia, tulisi simulointimallin sisältää vähintään elektrolyyttiresistanssi, faradisien-prosessien impedanssit (varauksensiirtoresistanssi ja Warburg-impedanssi) ja ei-faradisien-prosessien impedanssi (kaksoiskerroskapasitanssi). Luvussa 4.1 kerrotaan faradisesta ja ei-faradisesta prosessista. [10, 12]

Tutkimuksissa esiintyy myös impedanssimalleja, joissa ei ole käytetty samanlaista jaottelua, vaan on huomioitu anodin ja katodin vaikutus erikseen [28, 29]. Kolmas ratkaisu [31] on käyttää impedanssimallia, jossa jaotellaan käyttäytyminen aikavakioilla eli esimerkiksi kahdella RC-piirillä lyhyen ja pitkän ajan vasteisiin.

### 3.3 Simulointimallin sisäänmeno- ja ulostuloparametrit

Mallintamisessa käytettävät sisäänmenoparametrit ovat yleensä virta ja ympäristön lämpötila, jotka ovat esitetty kuvassa 3. Ulostuloina saadaan jännite, varaustila (SOC) ja joissain tapauksissa akun lämpötila.



Kuva 3: Simulointimallin sisäänmeno- ja ulostuloparametrit [8].

Näistä tärkeimmät ja tässä työssä käsitellyt parametrit ovat sisäänmenovirta ja sen aiheuttama jännitevaste, joiden osamäärästä ja vaihe-erosta voidaan päätellä akuston impedanssin reaali- ja imaginääriosat. [8]

### 3.3.1 Impedanssi

Akun karakteristinen impedanssi antaa kuvan akun tilasta, joka vaihtelee niin käyttöiän, taajuuden, lämpötilan, varaustilan, lataus- ja purkausvirran suhteen. Akun tilavaihtelujen takia on tärkeää karakterisoida akun impedanssi, jotta siihen liitettyä laitteistoa osataan ohjata oikein erilaisissa olosuhteissa. [10]

Impedanssi tarkastelutaajuudella voidaan ilmaista

$$\begin{aligned}\bar{Z} &= R + jX = \frac{\bar{U}}{\bar{I}} = \frac{U}{I} \angle \phi \\ &= \frac{U}{I} (\cos \phi + j \sin \phi) = Z (\cos \phi + j \sin \phi) \end{aligned} \quad (3)$$

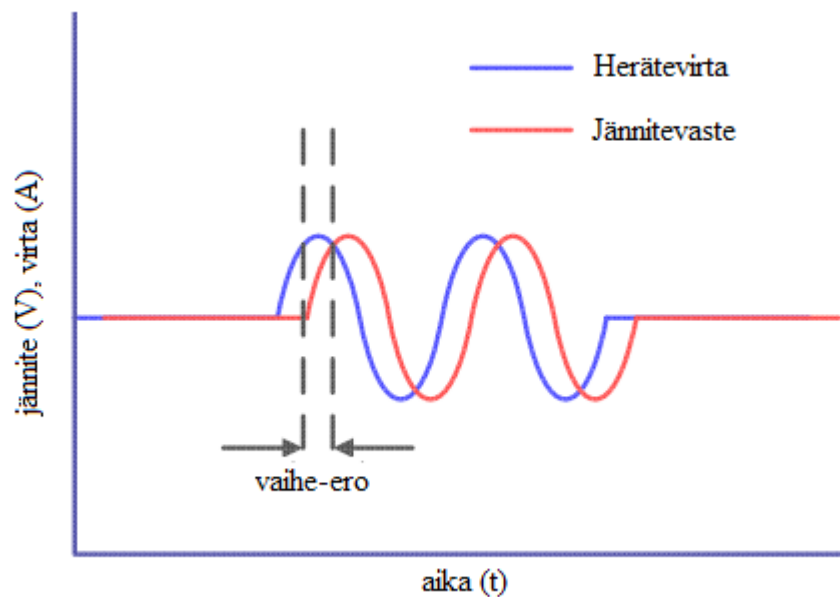
jossa vaste on

$$\bar{U} = U \angle \phi \quad \text{eli} \quad u(t) = \hat{u} \sin(\omega t + \phi) \quad (4)$$

ja heräte on

$$\bar{I} = I \angle 0^\circ \quad \text{eli} \quad i(t) = \hat{i} \sin(\omega t) \quad (5)$$

kun vaihe-ero on  $\phi$  ja  $\omega = 2\pi f$ , jossa  $f$  on taajuus. Sinimuotoisen virran ja jännitteen vaihe-erot ovat esitetty kuvassa 4.



Kuva 4: Sinimuotoisen virran aiheuttama jännite ja niiden välinen vaihe-ero [10]



Vaihe-erosta voidaan päätellä järjestelmän impedanssin reaali- ja imaginaariosat. [10, 11]

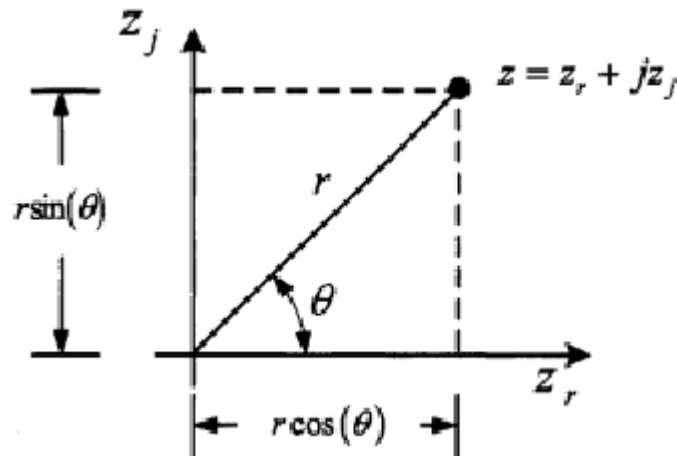
$$Z_r = Z \cos(\phi) \quad (6)$$

$$Z_j = Z \sin(\phi) \quad (7)$$

$$Z = |Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (8)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (9)$$

Suosituimmat kuvaajat karakteristisen impedanssin esittämiseen ovat kuvassa 5 esitetty kompleksitasoinen kuvaaja eli Argandin diagrammi, sekä amplitudia ja vaihetta taajuuden funktiona kuvaava Bode-kuvaaja. [13]



Kuva 5: Kompleksitasoinen kuvaaja

### 3.4 Akun sisäisten parametrien mitta

Akun impedanssin selvittämiseen voidaan käyttää sähkökemiallista impedanssispektroskopiaa eli EIS-menetelmää. Menetelmällä voidaan selvittää akun sisäistä rakennetta, mm. elektrodin ja elektrolyytin impedanssit, avaamatta akkua. [10]

Sähkökemia on rakenteiden ja prosessien tutkimusta elektronisen johtimen (elektrodi) ja ionisen johtimen (elektrolyytti) rajapinnassa. Elektrodi-elektrolyytti- ja elektrolyytti-elektrolyytti-rajapintojen ominaisuudet vaihtelevat kahden niihin liittyvän faasin, reaktantin absorptiokohdan ja sähkökemiallisen reaktion esiintymispaikan

mukaan. Elektrodi-elektrolyytti kohdassa esiintyy sähköinen kaksoiskerros (electrical double layer EDL), joka on erittäin ohut, mutta tärkeä rajapinnan komponentti. [12]

Mittauksessa käytetään eritaajuisia sinimuotoisia herätesignaaleja (jännite tai virta). Mitattava systeemi reagoi eri taajuuksiin erilailla, jonka perusteella saadaan systeemin vaste. Toisin sanoen systeemin sähkökemiallinen impedanssi saadaan esimerkiksi syöttämällä tietyn taajuinen sinimuotoinen AC-virta mitattavan systeemin läpi ja mittaamalla jännite sen yli. Tietyn taajuisen AC-virran aiheuttama vaste eli jännite, joka sisältää myös muita häiriötaajuuksia, voidaan analysoida sinimuotoisten funktioiden summana eli Fourier-sarjana. Fourier-muunnoksen avulla voidaan erottaa syötetyn taajuuden vaste muista taajuuksista, joita syntyy mm. tämän työn mittauksissa herätteen tuottavan hakkurilähteen kytkentätaajuudesta. Lineaarisissa systeemeissä (tai näennäisesti lineaarisissa) sisäänsyötetty virtapulssi aiheuttaa samantaajuisen jännitevasteen, jolla on vaihe-eroa virtaan nähden. [10]

Eri taajuisilla virroilla mitatuista impedansseista saadaan aikaan EIS-spektri, josta voidaan päätellä mm. elektrolyytti- ja varauksensiirtoresistanssi, elektrodien kaksoiskerroskapasitanssi ja aineensiirrosta aiheutuva impedanssi (Warburg impedanssi). Koko systeemin impedanssi määräytyy yleensä useamman kennon mukaan, mikä tietysti vaikeuttaa analyysiä sen sijaan, että EIS-spektri määritettäisiin yhdelle kennolle, jota projisoitaisiin useammalle kennolle. [10]

### 3.5 Mallintamisen ongelmat

Akustojen mallintamisessa on muutamia akuille tyypillisiä tekijöitä, jotka vaikeuttavat mallintamista. Akut ovat nimittäin aikamuuttuvia, epälineaarisia ja epäideaalisia lähteitä. Nämä ongelmat korostuvat entisestään suurissa akustoissa, kun mallinnetaan useaa kennoa. [14]

#### Aikamuuttuvuus (non-stationary)

Akun rakenne muuttuu, kun sitä ladataan tai puretaan. Yleensä akut toimivat niin kauan kunnes jokin reagoivista aineista kuluu loppuun. Tämä tarkoittaa, että EIS-mittauksen aikana systeemi ei ole muuttumattomassa tilassa, jolloin Fourier analyysissä oletettu tilanne, että mittauslaitteen generoimat harmoniset impulssit olisivat ainoita aikamuuttuvia tekijöitä, ei pidä paikkaansa. [14]

#### Epälineaarisuus (non-linearity)

Epälineaarisuus on merkittävä lataus- ja purkausvirroissa lähes kaikissa toimintaolosuhteissa. Tämä johtuu siitä, että akun sisäiset häviökomponentit eivät käyttäydy

lineaarisesti. Ongelma korostuu suurilla virroilla, jolloin reaktioiden epälineaarisuus tulisi huomioida. [14]

### **Epäideaalisuus (non-ideality)**

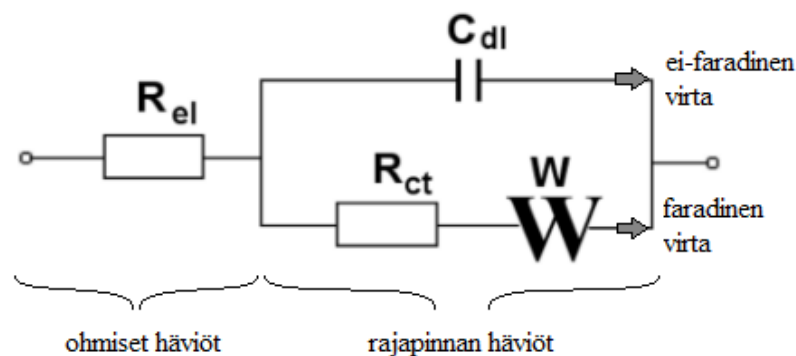
Akut eivät ole myöskään ideaalisia lähteitä, sillä niiden dynaaminen käyttäytyminen johtuu mm. dc virrasta, lämpötilasta ja varaustilasta. Akkujen epäideaalisuus suurissa akustoissa korostuu verrattuna yhteen kennoon. [8, 14]

## 4 MALLINTAMISESSA KÄYTETTÄVÄT ELEMENTIT

Jos oletettaisiin akun toimivan vain Ohmin lain ( $u = Ri$ ) mukaisesti, eikä se tällöin sisältäisi sisäisiä reaktioita, niin kennon jännite alenisi lineaarisesti sitä purettaessa. Näin ei kuitenkaan ole, vaan akulle on ominaista lähinnä kolmeen kategoriaan jaotellut häviöt. Ensimmäisenä ovat ohmiset häviöt, jotka tapahtuvat ilman aikavakiota, eli niiden vaikutuksessa ei ole viivettä. Toisena ovat varauksensiirtohäviöt, jotka tapahtuvat viiveen eli aikavakion kuluttua. Kolmantena on litiumionien epätäydellisestä diffuusiosta aktiiviselle materiaalille aiheutuvat häviöt. [15]

### 4.1 Randlesin piiri

Mallintamisen peruspiirinä voidaan käyttää kuvan 6 Randlesin piiriä. Randlesin piiri kuvaa sähkökemiallisen kennon toimintaa, minkä häviöt muodostuvat ohmisista ja elektrolyytti-elektrodirajapinnan häviöistä. Ohmiset jännitehäviöt aiheutuvat lähinnä virtakollektoreista, aktiivisista materiaaleista, elektrolyytistä ja elektrodien välisestä separaattorista. [15]



Kuva 6: Randlesin piiri [12].

Rajapinnan häviöitä voidaan tarkentaa faradisiin ja ei-faradisiin häviöihin tai virtoihin. Faradisethäviöt syntyvät sähkökemiallisesta reaktiosta, kun elektronit siirtyvät reaktioaineiden välillä, jolloin häviöt syntyvät jatkuvista virroista varauksensiirtorajapinnan yli [17]. Aiheutuva impedanssi on suoraan verrannollinen varauksensiirtoreaktioiden nopeuteen [12]. Faradisiin impedansseihin kuuluvat elektrodi-elektrolyyttirajapinnasta aiheutuva varauksensiirtoresistanssi  $R_{ct}$  ja Warburg

impedanssi  $Z_w$ , jotka ovat esitetty kuvassa 6. Warburg impedanssi kuvaa sähköisesti aktiivisten aineiden impedanssia eli aineensiirtoresistiivisyyttä (diffuusio). [21]

Faradisen virran voidaan ajatella sisältävän vakio- ja vaihtovirtakomponentit, jolloin

$$i_f = i_0 + a \sin \omega t, \quad (10)$$

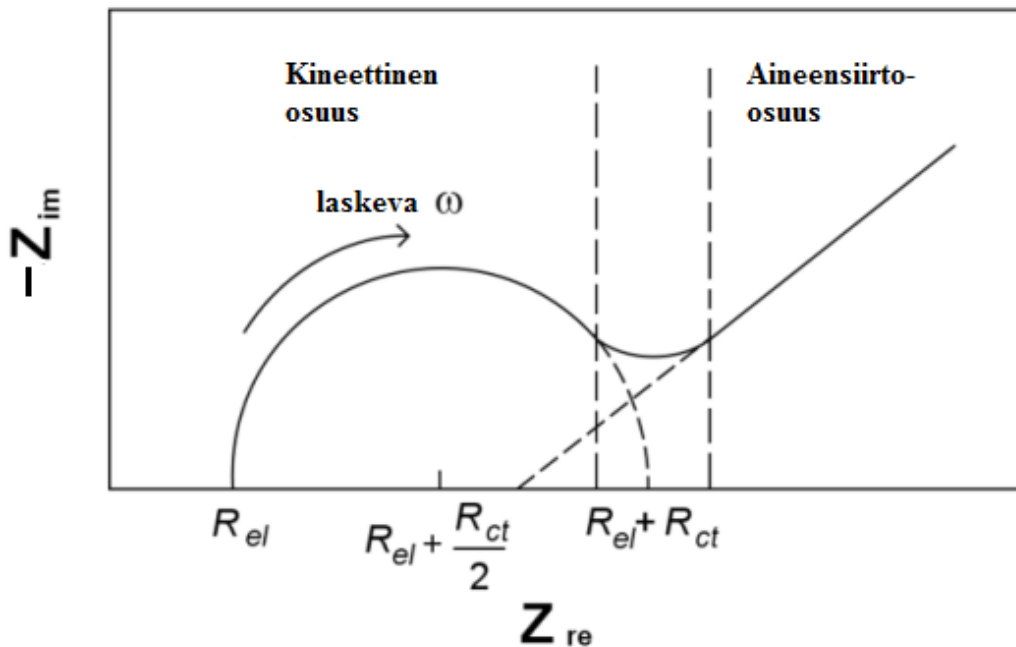
jossa  $i_0$  on vakiovirtakomponentti ja  $a \sin \omega t$  on vaihtovirtakomponentti.

Ei-faradisissa virroissa ei tapahdu varauksensiirtoa rajapinnan yli, vaan ne aiheutuvat kapasitanssista [17]. Impedanssi koostuu kaksoiskerroskapasitanssista  $C_{dl}$ , josta voidaan päätellä, että sen kautta ei kulje jatkuvaa virtaa. Ei-faradinen virta ei ole yleensä samassa vaiheessa faradisen virran kanssa, eikä myöskään sisällä vakiokomponenttia [21]. Se voidaan esittää

$$i_{dl} = b \sin(\omega t + \phi), \quad (11)$$

jossa  $\phi$  kuvaa vaihe-eroa faradiseen virtaan nähden.

Randlesin kennon ekvivalenttipiirimallilla voidaan mallintaa kuvan 7 kaltaista impedanssikuviota kompleksitasossa.



Kuva 7: Randlesin kennon kompleksinen impedanssi [12]

#### 4.1.1 Ohmiset häviöt

Kun akun läpi syötetään virtaa, niin virtaa rajoittaa akun sisäinen resistanssi eli ohmiset häviöt. Ohmisiin häviöihin sisällytetään akun elektrolyytin, separaattorin ja elektrodien sähköinen johtavuus, joita voidaan kutsua yhteisellä nimellä Bulk-resistanssiksi [27]. Ohmiset häviöt voidaan jaotella aiheutuvan elektroni- ja ionijohtavuudesta. Elektroni-johtavuus kuvaa elektrodien elektronijohtavuutta ja ionijohtavuus ionien (litiumionit) johtavuutta elektrolyytissä. Ioniseen johtavuuteen voidaan sisällyttää myös separaattorin ionijohtavuus. Elektroni- ja ionijohtavuudesta aiheutuvat elektronivirta ja ioninen virta ovat aina tasapainossa, sillä elektronit siirtyvät ulkoisen piirin kautta toiselle elektrodille, kun samanaikaisesti ionit siirtyvät elektrolyytin kautta samaan suuntaan. Randlesin piirissä yleensä määritellään näistä johtavuuksista vain elektrolyytin ioninen johtavuus, eikä elektronijohtavuuteen oteta kantaa, koska elektronijohtavuus ei ole rajoittava tekijä. [17]

Ionijohtavuudesta aiheutuvalle resistanssille eli ts. elektrolyyttiresistanssille voidaan esittää yhtälö perustuen mitattuihin elektrolyyttien johtavuuksiin [17].

$$R_{el} = \frac{l}{A \kappa} , \quad (12)$$

jossa  $l$  on virran kulkema matka,  $\kappa$  on johtavuus ja  $A$  virran läpäisy-pinta-ala. Johtavuus  $\kappa$  ilmoitetaan yksikössä Siemens/metri ja  $1 \text{ S} = 1/\text{ohm}$ , joskus merkitään mho.

Ioninen johtavuus kasvaa, kun varauksenkuljettajien määrä elektrolyytissä kasvaa eli toisin sanoen varauksenkuljettajien konsentraatio kasvaa. Johtavuus ei luonnollisesti kasva äärettömiin lisäämällä varauksenkuljettajien määrä, vaan rajoittavana tekijänä on niiden liikkuvuus. Ioninen johtavuus voidaan vielä jakaa konsentraatio- ja potentiaali-gradienteista aiheutuvaksi. Konsentraatiogradientti aiheuttaa diffuusion eli varaustenkuljettajien konsentraatiogradientin tasoittumisen. Ohmisiin häviöihin liittyvää diffuusiota ei tule sekoittaa myöhemmin esitettävään diffuusion elektrolyyttielektrodirajapinnassa. Potentiaaligradien-tti aiheuttaa migraation, joka tarkoittaa varausten kulkeutumista sähkökentän vaikutuksesta. [17]

Litiumioniakun elektrolyytinä käytetään yleisesti orgaanista liuosta  $\text{LiPF}_6$ , jonka johtavuus on noin 8 - 10 mS/cm. Nikkelimetallihydridi-akussa käytetään esimerkiksi elektrolyyttiä, jonka kaliumhydroksidi osuus on 30 % (painoprosenttia), ja sen johtavuus on huomattavasti parempi eli 0,6 S/cm. Jos lasketaan standardikokoisen 18650 (halkaisija on 18,6 mm ja pituus 65,2 mm) kennon ohmiset häviöt suunnilleen kennoa vastaavilla geometrioilla [44], kun separaattorin paksuus on 25  $\mu\text{m}$  ja pinta-ala on 850  $\text{cm}^2$ , saadaan

$$\text{NiMH: } R_{el} = \frac{l}{A \kappa} = \frac{25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}}{(850 \text{ cm}^2)(0,6 \text{ S/cm})} \approx 4,9 \cdot 10^{-5} \Omega = 0,049 \text{ m}\Omega$$

$$\text{Li-ion: } R_{el} = \frac{l}{A \kappa} = \frac{25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}}{(850 \text{ cm}^2)(0,008 \text{ S/cm})} \approx 3,7 \cdot 10^{-3} \Omega = 3,7 \text{ m}\Omega$$

Eli litiumioniakun ohminen resistiivisyys on kaksi kertalukua suurempi kuin nikkelimetallihydridiakun, jolloin jännitehäviö on kaksi kertalukua suurempi. Kaikki häviöt muuttuvat lämmöksi, jolla voi olla suuri vaikutus akkuun ja sitä ympäröivään elektroniikkaan. [17]

#### 4.1.2 Kaksoiskerroskapasitanssi

Kun elektrodi upotetaan elektrolyyttiin, niin elektrodin ja elektrolyytin välillä vallitseva ionikonsentraatioero pyrkii tasoittumaan. Elektrolyytissä vallitsee suurempi  $Li^+$  ionien konsentraatio kuin elektrodissa, jolloin varausero pyrkii tasoittumaan, kun litiumionit diffusoituvat elektrodiin. Vallitsevaksi tilanteeksi muodostuu elektrodin positiivinen varaus ja elektrolyytin negatiivinen varaus, mistä syntyy sähkökenttä elektrodielektrolyyttirajapintaan. Muodostunut sähkökenttä pyrkii palauttamaan ioneja elektrolyyttiin eli estää yhä useamman ionin diffuusion. Sähkökenttä ja ionikonsentraatioero aiheuttaa tasapainotilanteen, jolloin konsentraatioerosta syntyvä diffuusiovirta on yhtä suuri kuin sähkökentän aiheuttama virta, jolloin elektrodielektrolyyttirajapinnan nettovirta on nolla. Tilannetta, jossa kaksoiskerros läpäisee vain yhdenkaltaisia ioneja (litiumioneja) ja saavutetaan diffuusiovirran ja sähkökentän virran tasapaino eli muuttumaton kaksoiskerros jännite, kutsutaan Nernstin tasapainojännitteeksi. Tällöin elektrodin ja elektrolyytin varauskerrokset muodostavat sähköisen kaksoiskerros eli kapean alueen, jossa sähköinen neutraalisuus ei päde. [17, 19]

Kun rajapinnan virrat ovat tasapainossa, niin sähkökemiallisessa pelkistysreaktiossa, eli varauksensiirtoreaktiossa  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Rd$ , pelkistyminen  $Rd$  ja hapettuminen  $Ox$  ovat tasapainossa. Tällöin reaktioita kuvaavat varausten liikkeet eli reaktiota eteenpäin vievä virta  $i_{fw}$  ja taaksepäin  $i_{bw}$  ovat yhtäsuuret, jolloin

$$i_{fw} = |i_{bw}| = i_o . \quad (13)$$

Virta  $i_o$  kuvaa reaktiossa pelkistyvien ja hapettuvien aineiden välillä siirtyvien varausten määrää aikayksikössä eli itseisvirtaa, kun ollaan tasapainojännitteessä. Itseisvirtaa ei voida määrittää suoraan, sillä nettovirta on nolla ( $i_{fw} + i_{bw} = 0$ ) [45]. Pelkistymistä kuvaava virta  $i_{fw}$  voidaan esittää

$$i_{fw} = nFAk_{fw}M_{OX} . \quad (14)$$

Vastaavasti hapettumista kuvaavalle virralle

$$i_{bw} = nFAk_{bw}M_R, \quad (15)$$

jossa  $n$  on reaktiossa siirrettävien elektronien määrä mooleissa (ts. ionisoinnin taso), joka on yleensä yksi tai kaksi.  $F = N_A q$  on Faradayn luku, jossa  $N_A$  on Avogadron vakio ja  $q$  elektronin varaus. Faradayn luku kertoo kuinka suuri virta aikayksikössä tarvitaan hajottamaan yksi mooli elektrolyyttiä ioneiksi [19].  $A$  on elektrodin aktiivinen pinta-ala,  $k_{fw}$  ja  $k_{bw}$  ovat reaktioiden aktiivisuuskertoimia (reaktionopeuskertoimia),  $M_{OX}$  on hapettuneen aineen konsentraatio ja  $M_R$  pelkistyneen aineen konsentraatio. [1]

Virtojen aktiivisuuskertoimien  $k_{fw}$  ja  $k_{bw}$  suuruuteen vaikuttaa elektrodi-potentiaali  $\eta_s$  eli niin sanottu ylijännite. Aktiivisuuskertoimet saadaan lämpötilan eksponentiaalisesta Arheniuksen laista.

$$k_{fw} = k_{fw}^0 \exp \frac{-\alpha n F \eta_s}{R T} \quad (16)$$

$$k_{bw} = k_{bw}^0 \exp \frac{(1-\alpha) n F \eta_s}{R T}, \quad (17)$$

jossa  $\alpha \eta_s$  -osa elektrodipotentiaalista ajaa pelkistymisprosessia ja  $(1-\alpha) \eta_s$  -osa tekee uudelleenhapetuksesta vaikeampaa.  $\alpha$  on siirtovakio, joka kuvaa kuinka suuri osuus ylijännitteestä vaikuttaa sähkökemialliseen muutokseen. [1]

Nernstin tasapainojännite eli vallitseva tilanne, kun kaksoiskerroksen kapasitanssi on muodostunut, saadaan yhtälöiden (13) - (17) avulla

$$U = \frac{R_k T}{F} \ln \left( \frac{k_f M_{OX}}{k_b M_R} \right), \quad (18)$$

jossa  $R_k$  on yleinen kaasuvakio,  $T$  lämpötila Kelvineissä ja  $M_{OX}$  ja  $M_R$  ovat hapettuvan ja pelkistyvän osan konsentraatiot. Aktiivisuuskertoimet  $k_{fw}$  ja  $k_{bw}$  lähestyvät ykköistä matalilla konsentraatioilla, joten usein aktiivisuuskertoimia ei esiinny Nernstin tasapaino-yhtälössä. [17, 19]

Kaksoiskerros eli elektrodi-elektrolyytti rajapinta käyttäytyy kuin kondensaattori. Kaksoiskerroskapasitanssi on ei-faradinen prosessi, jolloin varaukset eivät ylitä elektrolyytti-elektrodi rajapintaa, vaan virta kulkee varaamalla ja purkamalla kaksoiskerrosta eli aivan kuin kondensaattoreissa [21]. Tasapainojännitteellä kaksoiskerroksen nettovirta on nolla, toisin kuin tasapainojännitettä muutettaessa. Tämän työn



kannalta tärkein Nernstin tasapainojännitteen antama informaatio on lämpötilariippuvuus, joka tarkoittaa, että myös kaksoiskerroskapasitanssi riippuu lämpötilasta. [17]

Kaksoiskerroskapasitanssi mallinnetaan yksinkertaisesti faradisten häviöiden rinnalla kondensaattorilla  $C_{dl}$ . Kaksoiskerroskapasitanssin läpi ei kulje varauksensiirtoa, mutta sen varaamisen ja purkamisen yhteydessä sen läpi katsotaan kulkevan virta (vrt. kondensaattori AC-virralla). Tätä virtaa kutsutaan ei-faradiseksi virraksi. [14]

#### 4.1.3 Varauksensiirtoresistanssi

Varauksensiirtoresistanssi on verrannollinen reaktiokinetiikkaan Butler-Volmer -yhtälön mukaisesti, joka kertoo virran verrannollisuuden elektrodipotentiaaliin. Yhtälössä (18) esitettiin, kuinka konsentraatioeroista syntyy Nernstin tasapainojännite, jolloin tapahtuu varausten siirtymistä lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden välillä. Mitä enemmän varauksia siirtyy lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden välillä, sitä suurempi on itseisvirta  $i_o$ .

Nernstin tasapainojännitteen eli elektrodi-elektrolyytti rajapinnan jännitteen  $U$  ja rajapinnan todellisen jännitteen  $V$  erotusta kutsutaan ylijännitteeksi  $\eta_s$ .

$$\text{Ylijännite: } \eta_s = V - U \quad (19)$$

Ylijännite tarvitaan, jotta rajapinnan läpi saadaan kulkemaan virta  $i$  eli saadaan edellä mainittu nettovirta eli itseisvirta eroamaan nolasta, jolloin virrat  $i_{fw}$  ja  $i_{bw}$  ovat epätasapainossa. Tällöin elektrodi-elektrolyyttirajapinnan yli on varaustensiirtymistä eli prosessi on faradinen. Varauksien siirtymistä kuvataan varauksensiirtoresistanssilla ( $R_{ct}$ ). [17]

Butler-Volmer kinetiikan yhtälö kertoo ylijännitteen  $\eta_s$  verrannollisuuden kennon läpikulkevaan virtaan  $i$ . Kun varauksensiirtoprosessin diffuusiovirta ja sähkökentän aiheuttama virta eivät ole enää tasapainossa, saadaan johdettua yhtälöiden (14) - (17) avulla Butler-Volmer kinetiikan yhtälö seuraavasti

$$\begin{aligned} & \text{Ei tasapainotilanne } (i_o \neq 0) \\ & \Rightarrow i = i_{fw} - i_{bw} \neq 0 \\ & i = n F A k_{fw} M_{OX} - n F A k_{bw} M_R \\ & i = n F A \left[ k_{fw}^0 M_{OX} \exp \left[ \frac{-\alpha n F \eta_s}{R T} \right] - k_{bw}^0 M_R \exp \left[ \frac{(1-\alpha) n F \eta_s}{R T} \right] \right] \\ & i = n F A k_{fw,0}^{(1-\alpha)} M_{OX}^{(1-\alpha)} k_{bw,0}^\alpha M_R^\alpha \left[ \exp \left[ \frac{-\alpha n F \eta_s}{R T} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha) n F \eta_s}{R T} \right] \right] , \quad (20) \\ & \Rightarrow i = i_o \left[ \exp \left[ \frac{-\alpha n F \eta_s}{R T} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha) n F \eta_s}{R T} \right] \right] \end{aligned}$$

missä

$$i_0 = n F A k_{fw,0}^{(1-\alpha)} M_{OX}^{(1-\alpha)} k_{bw,0}^{\alpha} M_R^{\alpha} . \quad (21)$$

Yhtälöllä (21) tarkoitetaan itseisvirtaa, ei itseisvirrantiheyttä, kuten useissa lähteissä [1, 17]. Virran lauseke (20) ei ole lineaarinen, joka tarkoittaa, että varauksensiirtoresistanssi  $R_{ct}$  ei ole myöskään lineaarinen. Tästä seuraa mm. yksi perustelu sille, että akkua ei voida pitää lineaarisena kuormana. [10]

Matalalla ylijännitteellä virran  $i$  (20) käyrä on melkein lineaarinen, joten se voidaan approksimoida [17] muotoon

$$i = i_o n \frac{F}{R} T \eta_s , \quad (22)$$

jolloin

$$\frac{\eta_s}{i} = R_{ct} = R \frac{T}{n F i_o} . \quad (23)$$

Lauseke muistuttaa nyt Ohmin lakia ja kuvaa varauksensiirtoresistanssia. Jos itseisvirrantiheys on erittäin suuri, niin  $R_{ct}$  lähestyy nollaa, jolloin prosessi on ideaalisesti palautuva. Ideaalisesti palautuva prosessi tarkoittaa, että reaktio tapahtuu kumpaankin suuntaan ilman häviöitä. Itseisvirta  $i_o$  on tasapainotilanteen virta, jolloin kennon läpi kulkeva nettovirta on nolla. Jos  $i_o$  on suuri, tarvitaan vähemmän ylijännitettä siirtämään sama virta. [12, 17]

#### 4.1.4 Warburg-impedanssi

Warburg-impedanssi kuvaa aineensiirto-ominaisuutta eli diffuusiota. Kun elektrolyytin partikkelit diffusoituvat elektrodi-elektrolyytirajapinnan yli, voi sähkökemiallinen reaktio olla vahvasti diffuusiosta riippuvainen. Diffuusio esiintyy, kun elektrodielektrolyytirajapintaan on kertynyt reaktiotuotteita ja elektrolyytin partikkeleita, jolloin rajapinnassa esiintyvä konsentraatioero pyrkii tasoittumaan. [20]

Aiemmin kuvassa 7 on esitetty kineettisen prosessin (kaksoiskerroskapasitanssin ja varauksensiirtoresistanssin) ja aineensiirtoprosessin (Warburg-impedanssin) vaikutus. Aineensiirtokontrolloidussa eli diffuusiokontrolloidussa sähkökemiallisessa reaktiossa virta on 45° vaihe-erossa käytettyyn jännitteeseen nähden. Kuvassa 7 näkyy tämä 45° vaihe-erosta aiheutuva aineensiirto-osio, jolloin imaginääriosia kasvaa yhtä nopeasti kuin reaaliasia.

Warburg-impedanssi voidaan esittää muodossa

$$Z_w = \sqrt{\left(\frac{R_D}{j\omega C_D}\right) * DL} , \quad (24)$$

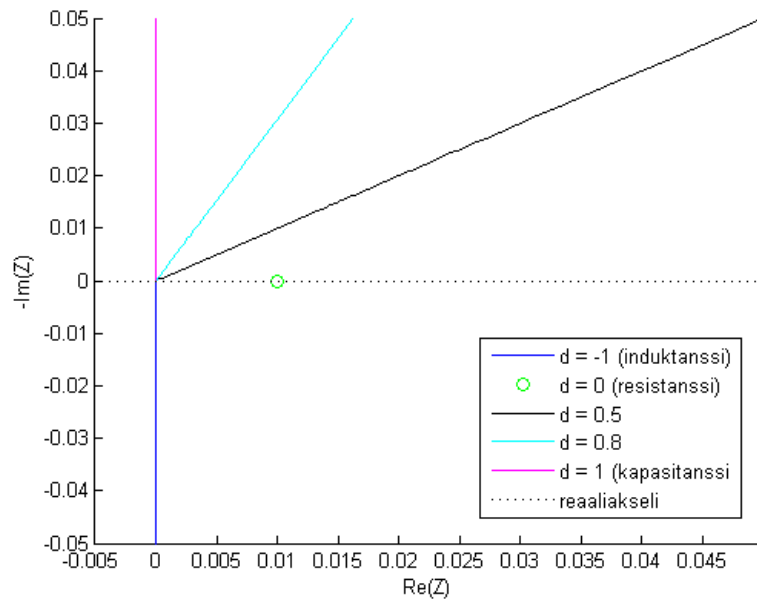
jossa  $R_D$  ja  $C_D$  ovat diffuusiorestantssi ja -kapasitanssi.  $DL$  (*diffusion layer*) kertoo Warburg-impedanssin tyypin, joka riippuu diffuusiokerroksen ominaisuuksista. Warburg-impedanssi on esitetty tarkemmin luvussa 4.4. [8]

## 4.2 Constant phase -elementti

Randlesin piirin yleismuodossa ei käytetä Constant phase -elementtejä vaan se on erikoistapaus. Constant phase -elementillä voidaan korvata mm. Randlesin piirissä esiintyvä kaksoiskerroskapasitanssi  $C_{dl}$ . CPE-impedanssi kehitettiin reaalimaailman systeemien vasteiden kuvaamiseen, joka voidaan matemaattisesti esittää

$$Z_{CPE}(j\omega) = \frac{1}{(j\omega)^d Q} , \quad (25)$$

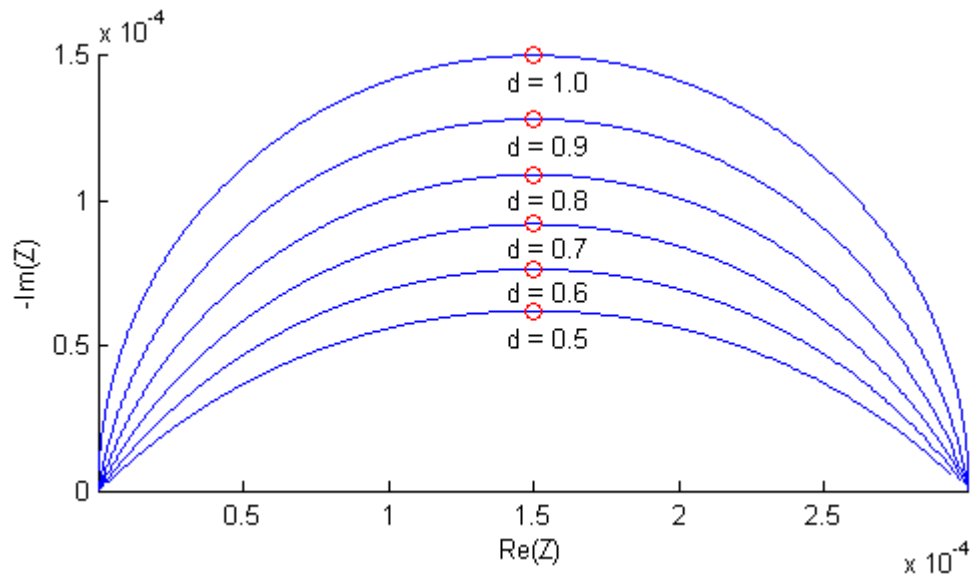
jossa  $\omega = 2\pi f$  on kulmataajuus ja  $f$  on taajuus. Vakio  $Q$  kuvaa kapasitanssia, induktanssia tai resistanssia, sillä  $Z_{CPE}$  vastaa kapasitiivista reaktanssia ( $d = 1$ ), induktiivista reaktanssia ( $d = -1$ ) tai resistanssia ( $d = 0$ ). Impedanssikäyttäytyminen on esitetty eri  $d:n$  arvoilla kompleksisessa kuvaajassa 8 (huomioi negatiivinen y-akseli). Yleensä CPE termiä käytetään kuitenkin  $d:n$  arvoilla 0:sta 1:een, mikä kuvaa osittain kapasitiivista reaktanssia ja osittain resistanssia. [46]



Kuva 8: CPE:n käyttäytyminen eri  $d:n$  arvoilla

### 4.3 ZARC-elementti

ZARC-elementti muodostuu CPE:n ja resistanssin rinnankytkennästä. ZARC-elementin impedanssi muodostaa kompleksitasossa painautuneen puoliympyrän. Painautuneisuuden voimakkuutta kuvaa CPE-termissä esiintyvä depressiokerroin  $d$ , jonka vaikutusta on esitetty kuvassa 9. Kun  $d$  on 1, puoliympyrä ei ole painautunut ja ZARC-elementti vastaa resistanssin ja kapasitanssin rinnankytkentää. Tällöin CPE-termi vastaa puhdasta kapasitanssia, kuten kuvasta 8 ilmeni. [48]



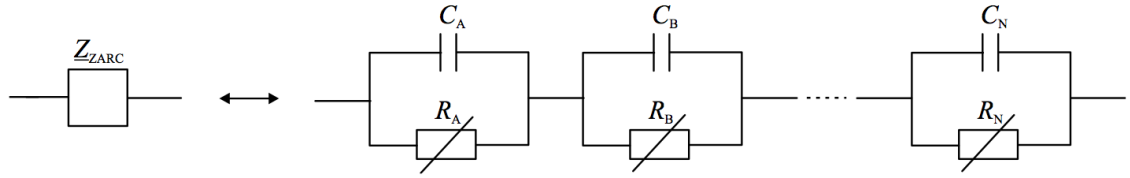
Kuva 9: ZARC-elementin impedanssi eri depressiokertoimilla. Punaisella ympyrällä merkattu karakterinen taajuus

ZARC-elementtiä käytetään kuvaamaan huokoista elektrodia. Tällöin resistanssi kuvaa prosessin varauksenkuljettajien resistanssia ja kapasitanssi prosessin dielektristä vastetta. [46]

#### 4.3.1 ZARC-elementin approksimointi piirikomponenteilla

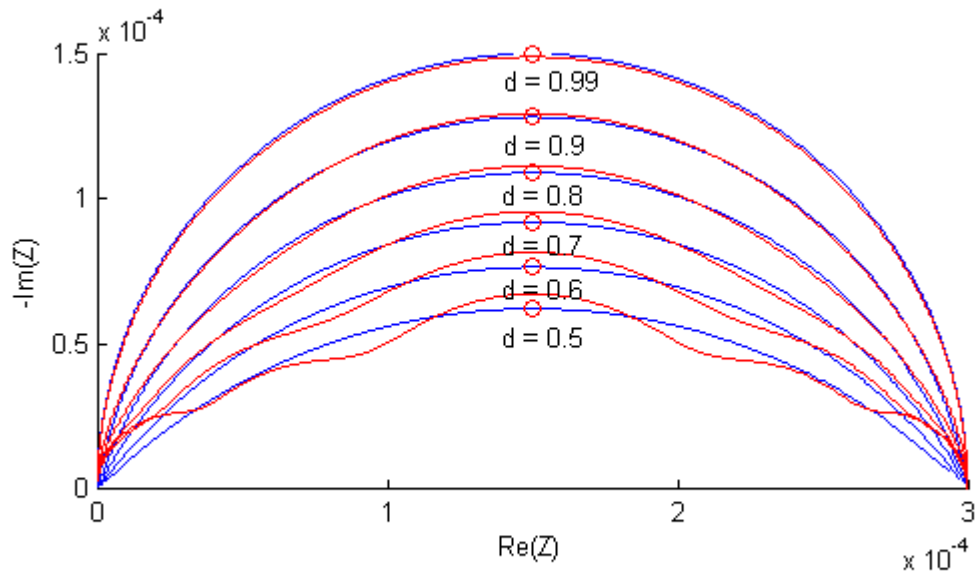
ZARC-elementin impedanssikäyrä muodostaa painautuneen puoliympyrän kompleksitasossa, mikä muodostuu matemaattisesti kuvatun constant phase -elementin ja resistanssin rinnankytkennästä. Painautunutta impedanssikäyrää ei voida absoluuttisesti kuvata reaali maailman komponenteilla, joten sen muodostaminen tarvitsee approksimaatiota. Yksi RC-rinnankytkentäpiiri vastaa täysin ZARC-elementin impedanssia, kun  $d = 1$ , jolloin yhtälö (25) vastaa kapasitiivista reaktanssia. Kun  $d$  on jotain muuta kuin 1, välillä 0-1, niin yhdellä RC-rinnankytkennällä ei voida kuvata painautunutta puoliympyrää. Painautunut puoliympyrä voidaan kuitenkin approksimoida useammalla RC-piirillä kuvan 10 mukaisesti [8]. ZARC-elementin approksimointi voidaan muodostaa käyttäen tavanomaisia piirikomponentteja (R, C ja L), jotta ZARC-elementti voidaan

esittää yleisesti käytetyissä simulointiympäristöissä, kuten PSPICE ja Matlab/Simulink [47].



Kuva 10: ZARC-elementin approksimointi RC-piireillä [8]

ZARC-elementtiä voidaan approksimoida esimerkiksi viidellä RC-piirin sarjaan-kytkennällä, jolloin saadaan kuvan 11 mukaiset impedanssikäyrät. Kuvaan on piirretty approksimoitua ZARC-impedanssit (punaisella) eri depressiokertoimen arvoilla. Nähdään, että approksimointi toimii todella hyvin, kun  $d > 0.7$ , mutta sitä pienemmillä arvoilla approksimointi selkeästi eroaa matemaattisesta (sinisellä) mallista.



Kuva 11: Viidellä RC piirillä approksimoitu ZARC-impedanssi. Sinisellä matemaattinen malli ja punaisella approksimoitu

Approksimointi tehdään ratkaisemalla ensiksi ZARC-impedanssi eli resistanssin ja CPE-elementin rinnankytkentä

$$\begin{aligned}\bar{Z}_{ZARC}(j\omega) &= \frac{R_n \bar{Z}_{CPE}}{R_n + \bar{Z}_{CPE}} \\ &= \frac{R_n}{1 + (j\omega)^d R_n Q}\end{aligned}\tag{26}$$

karaktiristisella taajuudella

$$\omega_{chZARC} = \left( \frac{1}{R_n Q} \right)^{\frac{1}{d}}, \quad (27)$$

ja saadaan

$$Z_{ZARC}(j\omega_{chZARC}) = \frac{R_n}{2} - j \frac{R_n \sin\left(\frac{\pi d}{2}\right)}{2\left(1 + \cos\left(\frac{\pi d}{2}\right)\right)}. \quad (28)$$

Bullerin esittämässä approksimoinnissa [8] yksi RC-piiri eli puoliympyrä  $C$  sijoitetaan ZARC-elementin karakteristiselle taajuudelle.

$$C_{ZC} = \frac{1}{\omega_{chZARC} R_{ZC}} \quad (29)$$

Puoliympyrät  $A$  ja  $B$  sijoitetaan  $C$ :tä suuremmille taajuuksille ja  $D$  ja  $E$  puoliympyrät  $C$ :tä matalemmille taajuuksille. Näin saadaan muodostettua approksimointi painautuneelle ZARC-impedanssille

Keskimmäisen puoliympyrän  $C$  resistanssiksi valitaan  $R_{ZC}$ , joka depressiovakion  $d$  ollessa yksi toteuttaa yksistään ZARC-impedanssin resistanssiarvon (puoliympyrän halkaisijan) eli  $R_n$ :n. Lausekkeen (28) perusteella  $R_n$  on toisaalta kaksi kertaa ZARC-impedanssin imaginääriarvo, jolloin saadaan

$$R_{ZC} = fl(d) R_n \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} d\right)}{1 + \cos\left(\frac{\pi}{2} d\right)}, \quad (30)$$

jossa  $fl(d)$  on sovituserroin, joka riippuu depressiokertoimesta  $d$ . Symmetrian myötä puoliympyröiden  $A$  ja  $B$  resistanssiarvoiksi määritetään samat

$$R_{ZB} = R_{ZD} = f2(d) \left( \frac{R_n - R_{ZC}}{2} \right). \quad (31)$$

Kapasitanssiarvot määritetään perustuen karakteristiseen taajuuteen, mutta kerrottuna sovituskertoimella  $f3(d)$ . Saadaan

$$C_{ZB} = \frac{1}{f3(d) \omega_{chZARC} R_{ZB}} \quad (32)$$

ja

$$C_{ZD} = \frac{1}{\frac{1}{f3(d)} \omega_{chZARC} R_{ZD}} \quad (33)$$

Myös puoliympyröiden  $A$  ja  $E$  resistanssit valitaan symmetrisesti, jolloin toteutuu  $R_n = R_{ZA} + R_{ZB} + R_{ZC} + R_{ZD} + R_{ZE}$ , ja saadaan

$$R_{ZA} = R_{ZE} = \frac{(R_n - R_{ZC} - R_{ZB} - R_{ZD})}{2} \quad (34)$$

Kapasitanssiarvoiksi määritetään sovitus kertoimen  $f3(d)$  avulla

$$C_{ZA} = \frac{1}{(f3(d))^2 \omega_{chZARC} R_{ZA}} \quad (35)$$

ja

$$C_{ZE} = \frac{1}{\frac{1}{(f3(d))^2} \omega_{chZARC} R_{ZE}} \quad (36)$$

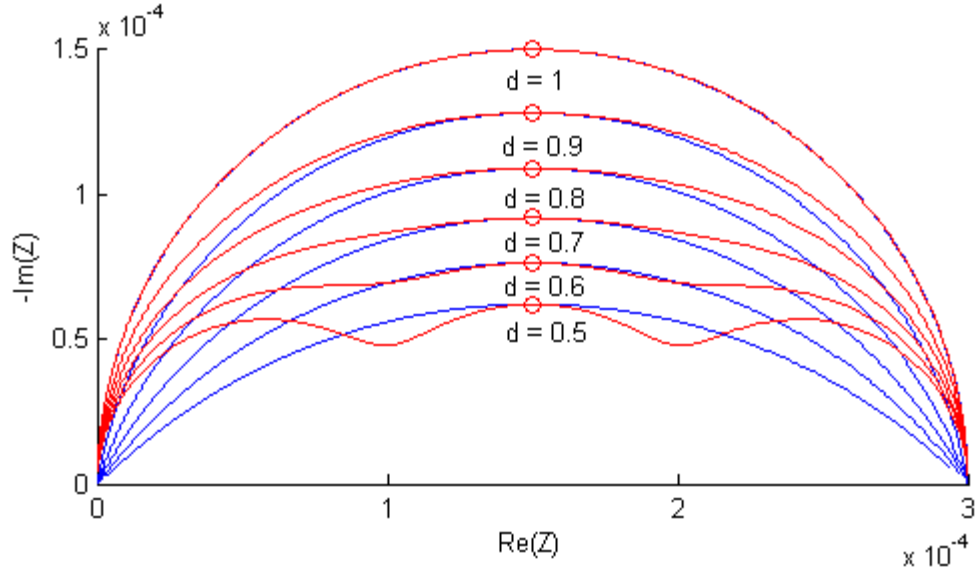
Lähteessä [8] Buller on virheellisesti esittänyt lausekkeiden (32) ja (33) sovitus kertoimen  $f3(d)$  tilalla kertoimen  $f2(d)$ . Sovitus kertoimet eri depressiovakion  $d$  arvoilla ovat esitetty taulukossa 2. Taulukon arvot voidaan ratkaista esimerkiksi käyttämällä kompleksista ei lineaarista pienimmän neliösumman menetelmää (CNLS fit), jolla voidaan sovittaa viiden RC-piirin impedanssikäyrä matemaattisesti kuvattuihin kuvan 9 ZARC-impedanssikäyriin eri depressiovakion arvoilla  $d$ .

*Taulukko 2: Sovitus kertoimet viiden RC-piirin approksimaatioon [8]*

$d$	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,99
$f1(d)$	0,939	0,906	0,891	0,869	0,850	0,837	0,831	0,833	0,847	0,876	0,923	0,998
$f2(d)$	0,641	0,670	0,708	0,733	0,754	0,772	0,788	0,804	0,819	0,835	0,850	0,863
$f3(d)$	13,141	10,886	9,661	8,331	7,150	6,176	5,352	4,675	4,112	3,634	3,218	2,855

Lähteessä [47] Kim et al. ovat esittäneet vaihtoehtoisen tavan approksimoida ZARC-impedanssia kolmella RC-rinnankytkennällä sarjassa. Tapa lisää laskentanopeutta, mutta vastaavasti heikentää approksimointitarkkuutta. Approksimointitulokset eri depressio-kertoimilla on esitetty kuvassa 12. Nähdään, että approksimointi toimii tarkasti vain suurilla ( $d > 0.9$ ) depressiovakion arvoilla. Kim et al. ehdottaman mallin epätarkkuuden

vuoksi tämän diplomityön akuston simulointimallissa on käytetty Bullerin esittämää tapaa viidellä RC-piirillä. ZARC-impedanssin approksimointi kolmella RC-piirillä on kannattavaa tapauksissa, jolloin depressiovakion arvo on suuri.



Kuva 12: Kolmella RC piirillä approksimoitu ZARC-impedanssi

#### 4.4 Warburg-impedanssin eri tyypit

Warburg-impedanssi kuvastaa huokoisen elektrodi-elektrolyyttirakenteen diffuusio- eli aineensiirtoprosessia [8]. Warburg-impedanssi ilmenee vain matalilla taajuuksilla, sillä elektrodi-elektrolyyttirajapinnassa diffusoituvien partikkeleiden täytyy diffusoitua pidemmälle, jolloin Warburg-impedanssi on merkittävä. Korkeilla taajuuksilla diffuusiomatka on lyhyempi, jolloin Warburg-impedanssi on häviävän pieni. [13]

Warburg-impedanssin lauseke voidaan esittää [8]

$$Z_w = \sqrt{\left(\frac{R_D}{j\omega C_D}\right)} * DL, \quad (37)$$

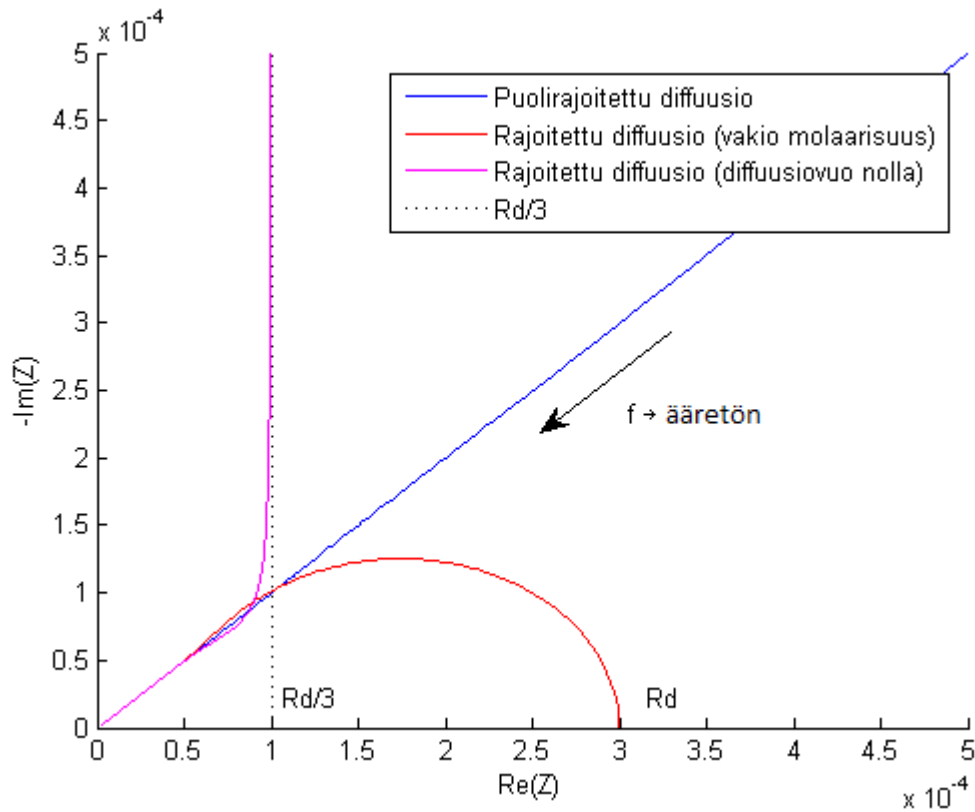
jossa  $R_D$  ja  $C_D$  ovat diffuusiorestantssi ja -kapasitanssi.  $DL$  (*diffusion layer*) kertoo Warburg-impedanssin tyypin, joka riippuu diffuusiokerroksen ominaisuuksista.  $DL$  on yksi, kun diffuusiokerroksen paksuus oletetaan äärettömäksi. Itseasiassa tällöin Warburg-impedanssi on CPE-impedanssin erikoistapaus [8, 13], sillä



$$Z_W(j\omega) = \sqrt{\left(\frac{R_D}{j\omega C_D}\right)} = R_D^{(1/2)}(j\omega C_D)^{-(1/2)} = \frac{1}{(j\omega)^{(1/2)}\left(\frac{C_D}{R_D}\right)^{(1/2)}}, \quad (38)$$

$$\Leftrightarrow Z_{CPE}(j\omega) = \frac{1}{(j\omega)^d Q_d}$$

kun  $d = 1/2$ , Warburg-impedanssi vastaa kuvan 8 käyrää vastaavalla  $d$ :n arvolla. Tätä Warburg-impedanssin tyyppiä kutsutaan puolirajattomaksi diffuusioksi (*Semi-infinite diffusion*) ja se on esitetty kuvassa 13 sinisellä [8].



Kuva 13: Eri tyyppisiä ideaalisia ( $d=1$ ) Warburg impedansseja

Rajoitettu Warburg-impedanssi aiheutuu rajallisen diffuusiokerroksen yli. Rajoitettu diffuusio voidaan jakaa kahteen eri tyyppiin, joista toisessa tapauksessa (kuvassa 13 punaisella) rajapinnassa reagoivien aineiden molaarisuus on vakio. Tällöin kapasitiivinen reaktanssi eli impedanssin imaginääriosaa menee matalilla taajuuksilla nolllaksi. Tapausta sanotaan rajoitetuksi diffuusioksi, kun rajapinnassa reagoivien aineiden määrä on ideaalinen (*Limited diffusion and ideal reservoir at the boundary*). Lausekkeessa (37) esiintyvä  $DL$  termi on tällöin [8]

$$DL = \tanh(\sqrt{j\omega R_D C_D}). \quad (39)$$

Toinen rajoitetun diffuusion tapaus on, kun rajapinta on ei-läpäisevä, jolloin partik-  
keiden diffuusiiovuo diffuusiokerroksen yli on nolla (*Limited diffusion and non-  
permeable wall at the boundary*). Tapauksen  $DL$  termi on [8]

$$DL = \coth(\sqrt{j\omega R_D C_D}) \quad (40)$$

Jälkimmäinen rajallisen diffuusion tapaus (40) on litiumioniakun diffuusioprosessia  
vastaava tapaus, joten tästä lähin Warburg-impedanssilla tarkoitetaan ainoastaan  
lausekkeen (40) tapausta. Tällöin Warburg-impedanssi on kokonaisuudessaan

$$Z_W = \sqrt{\left(\frac{R_D}{j\omega C_D}\right)} * \coth(\sqrt{j\omega R_D C_D}) . \quad (41)$$

Sen käyttäytyminen kompleksitasossa ymmärretään hyvin, kun huomataan

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (\coth x) = 1 , \quad (42)$$

jolloin korkeilla taajuuksilla lähestytään puolirajoitettua diffuusiota (eli  $DL = 1$ ) eli  
pelkkää CPE-impedanssin käyttäytymistä, kuten lausekkeessa (38) perusteltiin. Matalil-  
la taajuuksilla [8, 47]

$$\lim_{x \rightarrow 0} (\coth x) = x^{-1} + \frac{1}{3} x , \quad (43)$$

jolloin

$$Z_W(\omega \rightarrow 0) = \frac{R_D}{3} + \frac{1}{j\omega C_D} . \quad (44)$$

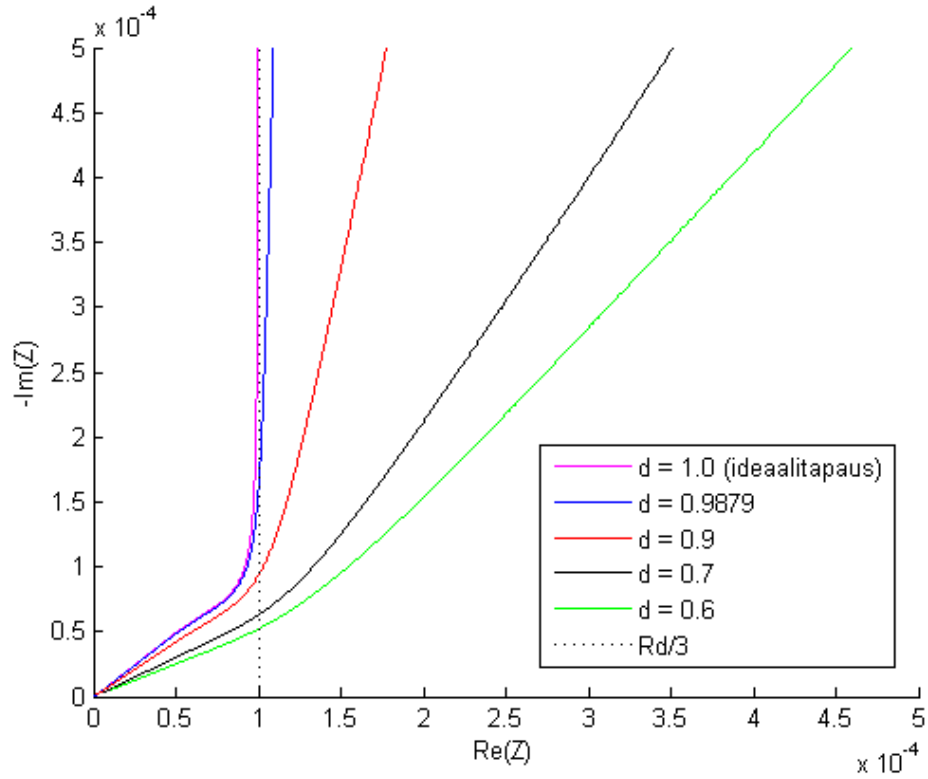
Warburg-impedanssi lähestyy matalilla taajuuksilla lausekkeen (44) mukaista arvoa,  
joka on esitetty kuvassa 13 pisteiviivalla. Huomaa, että  $C_D$  :n arvo ei vaikuta kompleksi-  
tasaisen kuvaajan muotoon, vaan siihen millä taajuusalueella se esiintyy.

#### 4.4.1 Epäideaalinen Warburg-impedanssi

Epäideaalinen Warburg-impedanssi tarkoittaa, että Warburg-impedanssin lausekkeessa  
(41) esiintyy depressiovakio  $d$  [47]. Tällöin Warburg-impedanssi saa muodon

$$Z_W = \sqrt{\left(\frac{R_D}{(j\omega)^d C_D}\right)} * \coth(\sqrt{(j\omega)^d R_D C_D}) . \quad (45)$$

Elektrodin epäideaalisuus hidastaa Warburg-impedanssin kapasitiivisen reaktanssin kasvua matalilla taajuuksilla eli Warburg-impedanssi lähestyy hitaammin kapasitanssille ominaista käyttäytymistä, kuten kuvasta 14 ilmenee. Epäideaalisuus vaikuttaa korkeiden taajuuksien  $45^\circ$  osioon pienentämällä nousukulmaa.



Kuva 14: Epäideaalinen Warburg-impedanssi  $d \neq 1$

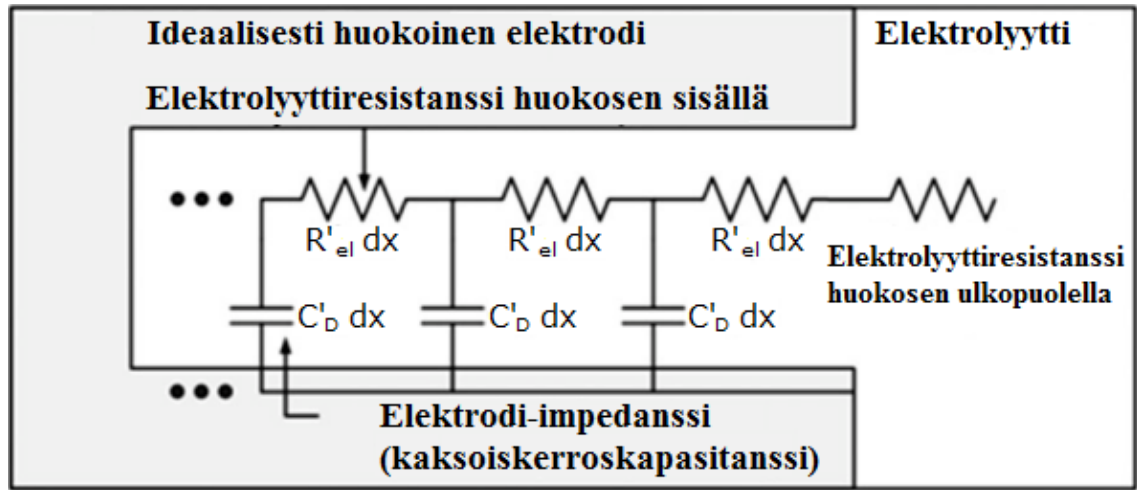
#### 4.4.2 Ideaalin Warburg-impedanssin approksimointi piirikomponenteilla

Approksimoinnin tarkoituksena on pyrkiä esittämään Warburg-impedanssi käyttäen tavanomaisia piirikomponentteja, kuten tehtiin ZARC-impedanssille. Approksimoitua mallia voidaan käyttää piirisimulaattoreissa, kuten PSPICE, tai esittää se Simulink muodossa. Ideaalisesti huokoista elektrodia voidaan mallintaa piirikomponenteista koostuvalla tikapuuverkolla (*ladder network*) kuvan 15 mukaisesti.

Tikapuumallin impedanssi voidaan esittää perustuen siirtolinjatopologiaan [8] muodossa

$$\bar{Z}_p = \sqrt{\left(\frac{R_{el}}{j\omega C_D}\right)} \cdot \coth(\sqrt{j\omega R_{el} C_D}), \quad (46)$$

eli kuten Warburg-impedanssin lauseke (41). Tästä johtuen Warburg-impedanssi voidaan esittää myös tikapuumallina.



Kuva 15: Ideaalisesti huokoisen elektrodin mallinnus tikapuuverkolla [47]

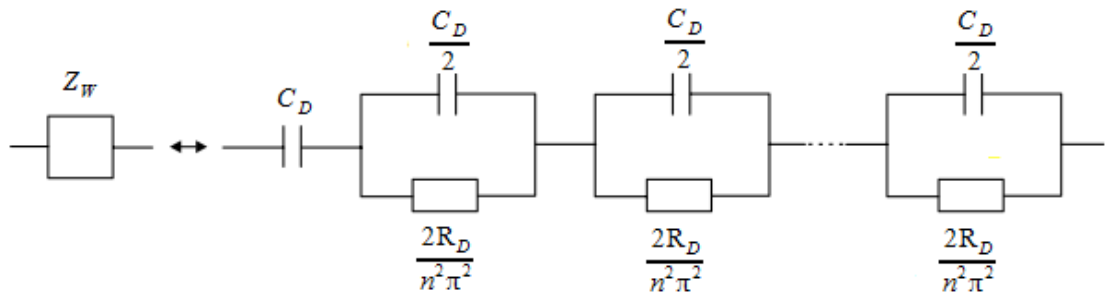
Lauseke (41) voidaan esittää lähteen [8] perusteella aikatazon ratkaisuna

$$\bar{Z}_w = \sqrt{\left(\frac{R_D}{j\omega C_D}\right) \cdot \coth(\sqrt{j\omega R_D C_D})} \Leftrightarrow \frac{1}{C_D} + \frac{2}{C_D} \sum_{n=1}^{\infty} e^{\frac{-n^2 \pi^2}{R_D C_D} t}. \quad (47)$$

Kun verrataan yhtälöä kapasitanssin ja resistanssin rinnankytkennän aikatazon ratkaisuun

$$Z_{R_n/C_n} = \frac{R_n}{1 + j\omega R_n C_n} \Rightarrow \frac{1}{C_n} e^{\frac{-t}{R_n C_n}}, \quad (48)$$

huomataan yhtälöiden (47)-(48) samankaltaisuus. Näin ollen myös Warburg-impedanssi voidaan approksimoida  $N$  määräisellä RC-piirien sarjaankytkennällä kuvan 16 mukaisesti.

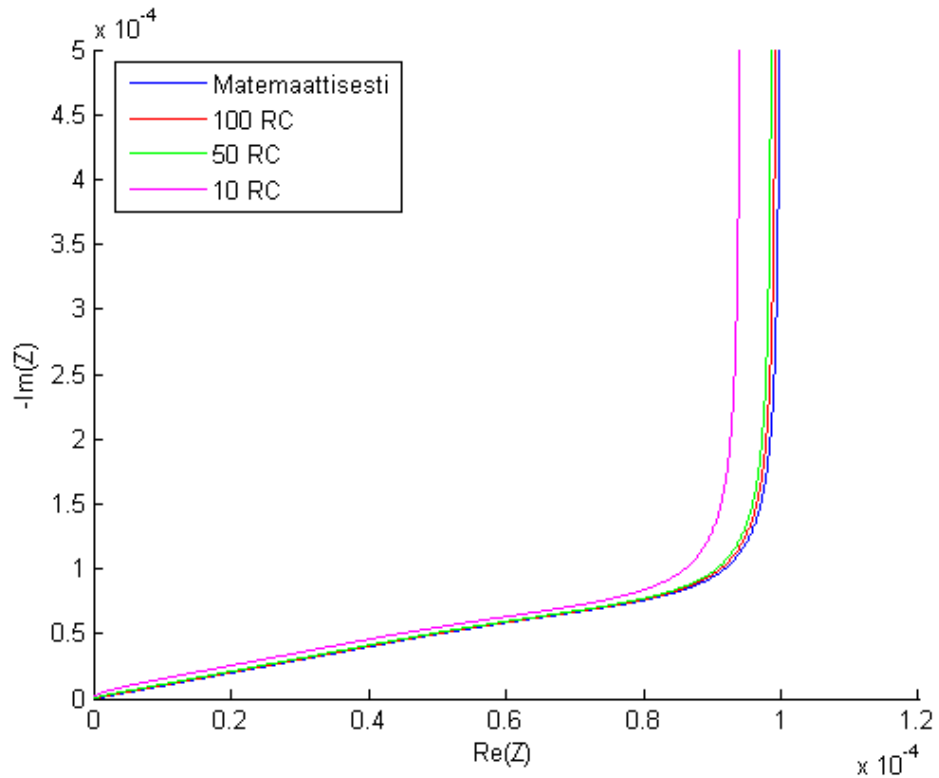


Kuva 16: Warburg-impedanssin  $N$ -lukuinen RC-piirien approksimaatio [8]

Vertaamalla yhtälöiden aikatason ratkaisuja, saadaan RC-piirien komponenttiarvoiksi

$$C_n = \frac{C_D}{2} \quad \text{ja} \quad R_n = \frac{2R_D}{n^2 \pi^2}, \quad (49) \text{ ja } (50)$$

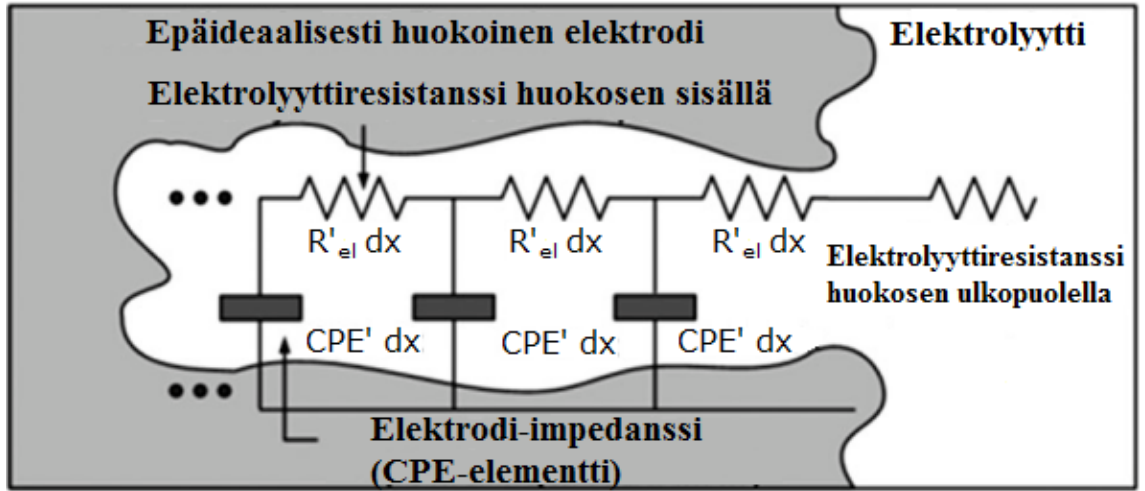
jossa  $n=1 \dots N$ . Noin 50 - 100 RC-piiriä on riittävä määrä mallintamaan Warburg-impedanssia, kuten ilmenee kuvasta 17, jossa on simuloitu Warburg-impedanssin käyrät käyttäen 10, 50 ja 100 RC-piiriä approksimaationa.



Kuva 17: Warburg-impedanssin matemaattisen ja approksimoidun mallin vertailu

#### 4.4.3 Epäideaalin Warburg-impedanssin approksimointi piirikomponenteilla

Epäideaalisesti huokoista elektrodia voidaan mallintaa tikapuuverkolla kuvan 18 mukaisesti. Nyt kapasitanssien tilalla ovat CPE-elementit, joita ei voi sellaisenaan syöttää piirisimulaattoriin. Warburg impedanssi voidaan kuitenkin esittää samantapaisesti kuvan 16 kanssa, mutta kapasitanssi  $C_n = \frac{C_D}{2}$  korvataan CPE-elementillä, kuten kuvassa 19. [47]



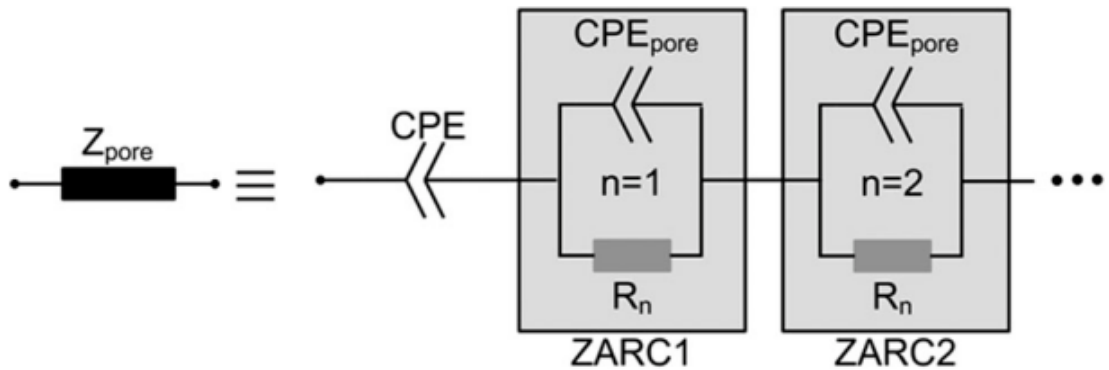
Kuva 18: Epäideaalisesti huokoisen elektrodin mallinnus tikapuuverkolla [47].

Piiri muodostuu nyt  $CPE_{pore}$ -elementin ja resistanssin rinnankytkennöistä. CPE-elementin ja  $CPE_{pore}$ -elementin erona on vain, että CPE-elementin lausekkeeseen (25) sijoitetaan  $Q = Q_D/2$ , kuten kuvassa 16 on tehty  $C_D$ :lle. Epäideaalin Warburg-impedanssin elementeiksi saadaan

$$Z_{CPE_{pore}} = \frac{1}{(j\omega)^d Q_D/2} = \frac{2}{(j\omega)^d Q_D} \quad (51)$$

ja

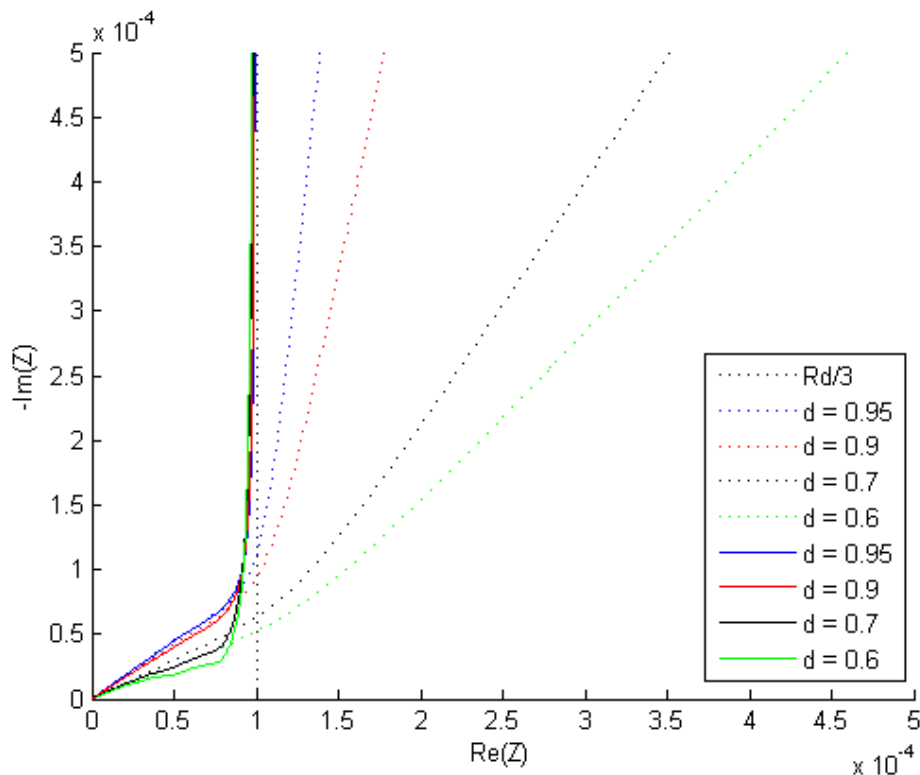
$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^d Q_D} \quad (52)$$



Kuva 19: Huokoisen elektrodin ekvivalenttipiirimalli [47]

Luvussa 4.3 kerrottiin CPE-elementin ja resistanssin muodostavan ZARC-elementin, joita esiintyy sarjaankytkettyinä kuvassa 19. Epäideaalin Warburg-impedanssin CPE-elementin parametriarvo on  $Q = Q_D/2$ , jolloin ZARC-elementin approksimointi onnistuu kuten alaluvussa 4.4.2 perusteltiin. Kuvan 19 yksittäiselle CPE-elementille ei kuitenkaan ole approksimoitua piirikomponenttimallia, joten approksimoinnissa se täytyy olettaa pelkäksi kapasitanssiksi, kuten ideaalitapauksen kuvassa 16.

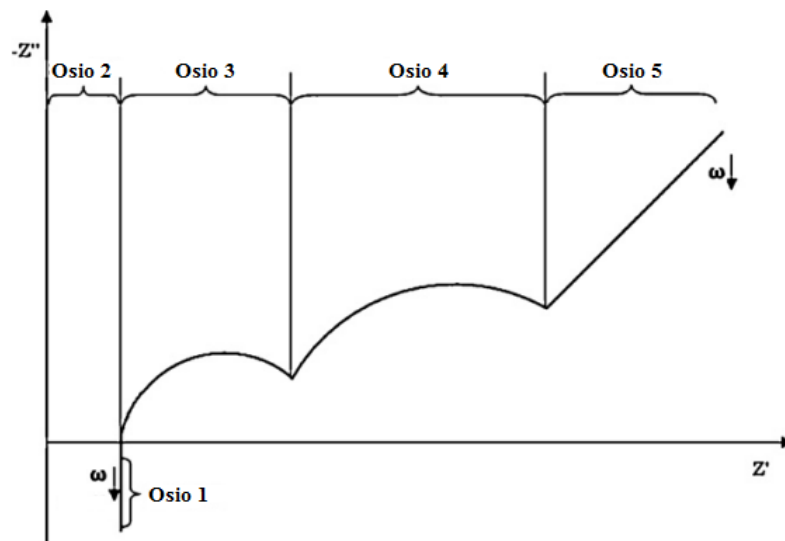
Kuvassa 20 on vertailtu approksimoidun epäideaalitapauksen (yhtenäinen viiva) ja matemaattisen epäideaalitapauksen (katkoviiva) käyrämuotoja. Nähdään, että matalien taajuuksien impedanssi ei seuraa matemaattisesti esitettyä mallia, sillä tähän impedanssin osaan vaikuttaa nimenomaan kuvan 19 CPE-elementti ennen ZARC-impedansseja. Jos tämä CPE-elementti esitettäisiin matemaattisessa muodossa (37), niin impedanssi seuraisi kokonaisuudessaan matemaattista mallia. Korkeilla taajuuksilla ja suurella  $d$ :n arvolla (1 - 0.9) approksimoidun mallin impedanssi seuraa hyvin matemaattista mallia. Pienemmillä  $d$ :n arvoilla approksimointi poikkeaa, sillä ZARC-elementtien edessä oleva CPE-elementti nostaisi käyrää hieman jo ennen  $Rd / 3$  rajakohtaa



Kuva 20: Epäideaalin Warburg-impedanssin approksimoidut (yhtenäiset viivat) ja matemaattiset (katkoviivat) käyrämuodot

## 5 TOIMINTAPISTEEN VAIKUTUS

Kennon impedanssikuvioista voidaan teoriassa erottaa kuvassa 21 näkyvät ilmiöt, mutta yleensä todellisuudessa rajakohdat eri osioiden (1 - 5) välillä eivät ole näin selkeästi näkyvissä. Tällöin ilmiöt esiintyvät samalla taajuusalueella, jolloin spektri voi näyttää muodostuvan yhdestä puoliympyrästä, kuten kuvassa 7. Kuvassa 21 taajuus kasvaa liikuttaessa vasemmalle. [15]



Kuva 21: Kennon impedanssin muodostuminen [15]

### Osio 1:

Taajuuden kasvaessa kenno lähestyy ensiksi täysin resistiivistä tilaansa eli reaaliakselin leikkauskohtaa. Taajuuden yhä kasvaessa siirrytään induktiiviseen tilaan eli osioon 1. Kennon induktiivinen tila aiheutuu kennon johtimista ja muista metallisista osista [15]. Yleensä tämä osio impedanssikäyttäytymisestä ei kiinnosta, jolloin mittaukset tehdään induktiivisen ja kapasitiivisen osion rajaan saakka. Ramamurthy et al. [10] mukaan myös elektrodien huokoisuus johtaa korkeilla taajuuksilla induktiiviseen käyttäytymiseen. Julkaisussa [24] mittaukset suoritettiin Saftin 5 Ah litiumionikennolle, jonka käyttäytyminen lähestyi induktiivista rajaa eli kompleksisen impedanssikuvaajan reaaliakselin leikkauskohtaa, kun taajuus oli 285,7 Hz.



*Osio 2:*

Osio 2 kuvaa ohmista resistanssia, joka aiheutuu virtakollektoreista, aktiivisista materiaaleista, elektrolyytistä ja elektrodien välisestä separaattorista [15, 17]. Ohminen resistanssi nähdään reaaliakselin leikkauskohdasta suurilla taajuuksilla. Osiossa 1 mainitussa julkaisussa [24] yhden kennon mitattu reaalinen impedanssi oli  $\text{Re}(\bar{Z}) \approx 42\text{m}\Omega$ .

*Osio 3:*

Elektrodin pinnalle muodostunut SEI-kerros aiheuttaa painautuneen impedanssi-käyrän keskitaajuuksilta korkeille taajuuksille. SEI-kerrosta ei kuitenkaan muodostu merkittävästi kaikille elektrodimateriaaleille (mm. litiumtitanaatti-negatiivielektrodille) eli tekijä on akkukemiasta riippuvainen. SEI-kerroksen muodostuminen on voimakasta grafiitti-negatiivielektrodille, joka on yleisin negatiivielektrodin materiaali. [4, 15]

*Osio 4:*

Elektrodien varauksensiirtoresistanssista  $R_{ct}$  ja kaksoiskerroskapasitanssista  $C_{dl}$  aiheutuu puoliympyrä keskitaajuuksille. Tämä osio on yleensä dominoiva osa, jolloin *osion 3* puoliympyrä saattaa täysin peittyä. [12, 15]

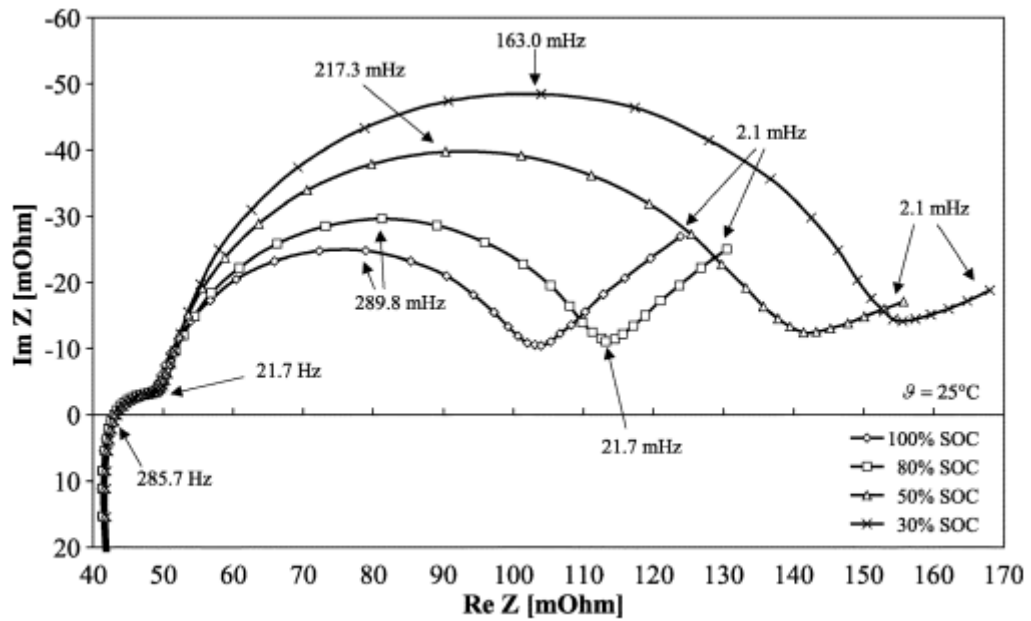
*Osio 5:*

Erittäin matalilla taajuuksilla lähestytään kondensaattorille ominaista impedanssia. Tällöin elektrodit imevät huokoiseen rakenteeseensa litiumioneja, mikä ilmenee matalilla taajuuksilla Warburg impedanssina (aineensiirto) [15, 18, 22]. Aineensiirto- eli diffuusioprosessi hidastuu matalilla taajuuksilla, jolloin siitä aiheutuva impedanssi kasvaa. Diffuusion vuoksi akun käyttäytyminen jatkuvalla latauksella tai purkauksella poikkeaa tilanteesta, jossa akkua ladataan ja puretaan toistuvasti eli purku-lataussyklejä tapahtuu suuremmalla taajuudella. [24]

Varauksensiirtoresistanssi  $R_{ct}$  yhdessä Warburg-impedanssin  $Z_w$  kanssa määrittää suurelta osin kuvaajan mallin. Jos sähkökemiallinen systeemi on kineettisesti hidas (matala lämpötila), niin  $R_{ct}$  on hyvin suuri ja aineensiirto-ominaisuuden vaikutus peittyy. Jos reaktio on erittäin nopea eli tapahtuu korkeassa lämpötilassa, niin  $R_{ct}$ :n tulisi olla hyvin pieni verrattuna ohmiseen resistanssiin (mm. elektrolyyttiresistanssiin), jolloin aineensiirto-ominaisuudella on suuri merkitys. Jos reaktioiden aikavakiot lähenevät toisiaan, niin puoliympyrä ei ole välttämättä nähtävissä. [12, 15, 18]

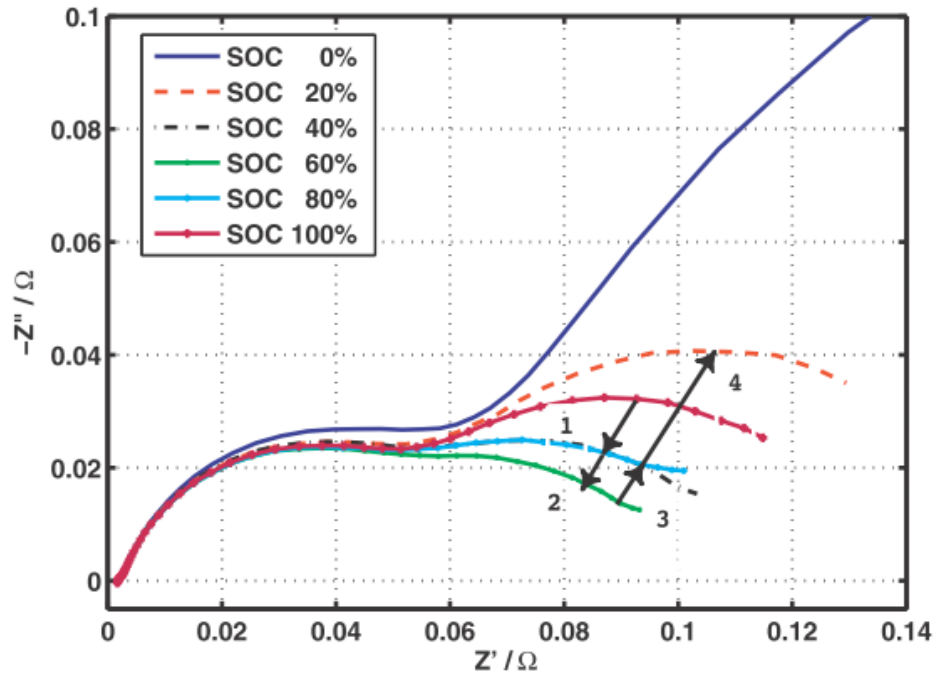
## 5.1 Varaustila

Varaustilan muutos vaikuttaa lähes yksinomaan vain kuvan 21 osioihin 4 ja 5 eli varauksensiirtoresistanssiin, kaksoiskerroskapasitanssiin ja Warburg impedanssiin [15, 24]. Tämä huomataan myös Bullerin [24] tekemistä mittauksista kuvassa 22. Kuvassa matalemmilla taajuuksilla esiintyvä oikeanpuoleinen puoliympyrä kuvaa varauksensiirtoresistanssin  $R_{ct}$  ja kaksoiskerroskapasitanssin  $C_{dl}$  rinnankytkentää, kuten aiemmin esitettiin Randlesin piirin yhteydessä.



Kuva 22: Litiumioniakun impedanssispektri lämpötilassa 25 °C,  $I_{DC}=0$  A (LCO-kenno) [24]

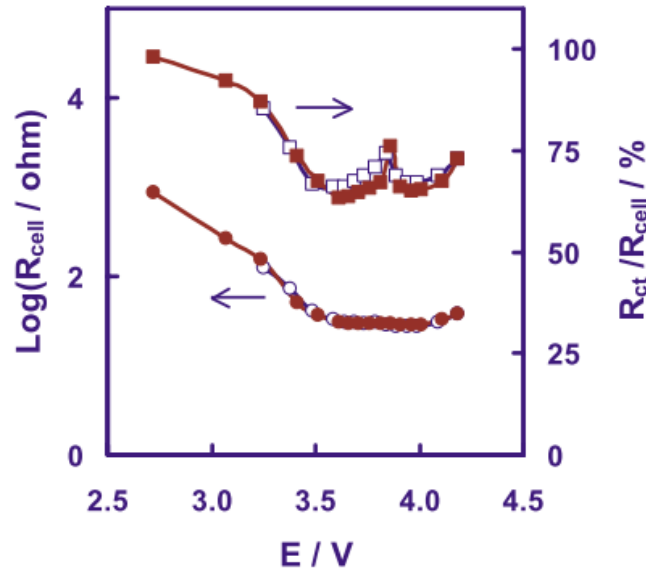
Kun varaustila laskee, lähteen [24] perusteella puoliympyrän muoto kasvaa eli varauksensiirtoresistanssin  $R_{ct}$  suuruus kasvaa, jolloin myös puoliympyrän huippukohta siirtyy matalemmalle taajuudelle. Saman huomasi myös D. Andre et al. [15], mutta ilmiö ei ollut aivan yhtä selkeä, vaan varauksensiirtoresistanssin kasvu esiintyi erityisesti alle 30 % varaustiloissa. Vastaavasti kuvan 23 mukaan matalilla lämpötiloilla varaustilan lasku välillä 100 % - 60 % SOC pienensi toisen puoliympyrän halkaisijaa, mutta yhä pienemmillä varaustiloilla kasvatti halkaisijaa, kuten kuvassa 22.



Kuva 23: Impedanssi eri SOC-arvoilla lämpötilassa  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja taajuusalueella 10 mHz - 5 kHz (NCA-kenno) [15]

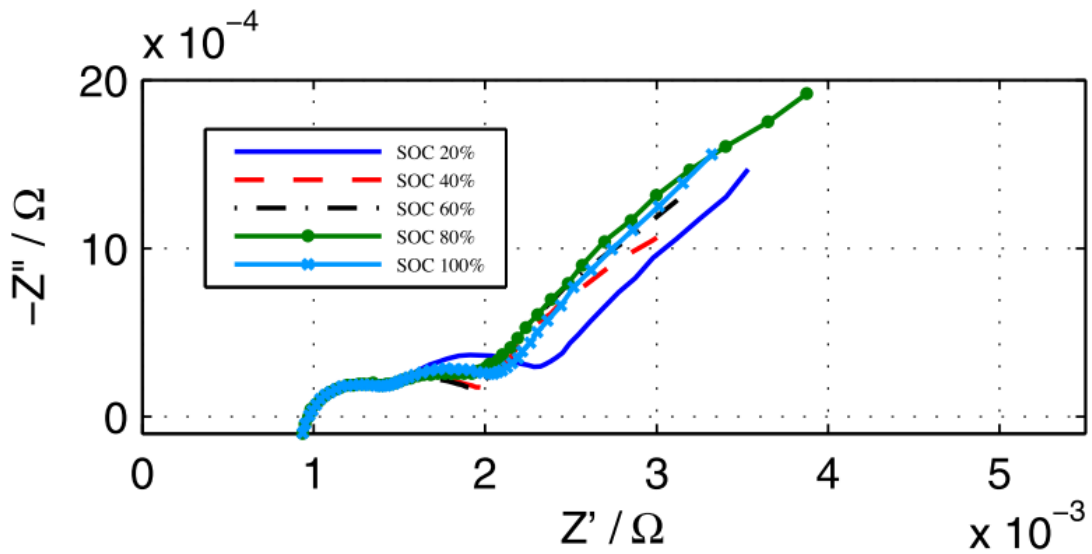
Kuvassa 24 on esitetty  $R_{ct}$  :n riippuvuus kennon jännitteestä eli toisin sanoen varaustilasta huoneenlämpötilassa. Ympyröillä kuvataan  $R_{ct}$  :n riippuvuutta kennon jännitteestä ja neliöillä  $R_{ct}$  :n prosentuaalista osuutta koko kennon resistanssista jännitteen funktiona. Umpinaisilla ympyröillä ja neliöillä kuvataan purkaustilaa ja ontoilla lataustilaa. Kuvasta nähdään, että täysin puretussa tilassa (SOC 0 %)  $R_{ct}$  :n osuus koko kennon resistanssista on yli 90 %. Kaikissa varaustiloissa  $R_{ct}$  :n osuus on yli 60 %. [27]

Varauksensiirtoresistanssin suuruus täysin puretulle akulle on kuvan 24 perusteella hyvin suuri, mikä tekee akun lataamisesta vaikeaa. Korkea  $R_{ct}$  aiheuttaa korkean Ri-polarisaation korkeilla virroilla, jolloin latausjännite voi saavuttaa jännitesulkurajan heti lataamisen alettua, jolloin lataus keskeytyy tai akunhallintajärjestelmä aloittaa latauksen pienemmällä virralla. Myös täyteen ladatun akun  $R_{ct}$  on suurempi kuin varautilan keskialueella. Tämän perusteella litiumioniakku soveltuisi paremmin hybridikäyttöön, jossa toimitaan pääasiassa varautilan keskialueella, jolloin pienemmistä häviöistä johtuen hyötysuhde on parempi [27]. Edellä mainittujen lähteiden perusteella  $R_{ct}$  yleisesti pienenee varautilan kasvaessa, mutta ei välttämättä ole pienimmillään täydessä varautilassa.



Kuva 24: Varauksensiirtoresitanssin riippuvuus varaustilasta (  $\text{LiNiO}_2$  pohjainen kenno) [27]

Huoneenlämpötilassa (kuvissa 22 ja 25) eri varaustilojen diffuusiokäyttäytyminen on lähes samankaltaista toisin kuin matalassa lämpötilassa  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$  (kuva 23). Matalassa lämpötilassa ja korkeilla varaustiloilla diffuusion vaikutus lähestulkoon poistuu. Kuvasta 25 huomataan, että täysin puretun akun (SOC 0 %) impedanssin diffuusiosuus matalassa lämpötilassa on kasvanut huomattavasti ja lähestyy  $45^{\circ}$  kulmaa (Warburg impedanssin käyttäytymistä).



Kuva 25: Impedanssi eri SOC arvoilla lämpötilassa  $+24\text{ }^{\circ}\text{C}$  taajuusalueella  $10\text{ mHz} - 5\text{ kHz}$  (NCA-kenno) [15]

SEI-kerros ja elektrolyyttiresistanssi eivät ole kuvien 22-23 perusteella riippuvaisia varaustilasta, kuten ilmenee ensimmäisestä puoliympyrästä (SEI-kerros) ja reaaliakselin leikkauskohdasta (elektrolyyttiresistanssi). Osin samaan päätelmään on päästy myös lähteessä [27], jonka mukaan varaustilan vaikutus SEI-kerrokseen määräytyy akkukemiasta. Kennon purkutilanteessa litiumionit poistuvat anodin rakenteesta ja interkaloituvat katodille. Interkalaatio aiheuttaa elektrodin tilavuuden muutoksia, jolloin SEI-kerroksen rakenne saattaa uudelleenrakentua. Jos nämä interkalaatioprosessit anodilla ja katodilla eivät tapahdu samanaikaisesti, eivätkä kumoa toisiaan, SEI-kerroksen aiheuttama impedanssi saattaa kasvaa varaustilan laskiessa. Ilmiön esiintymiseen vaikuttaa esimerkiksi anodin ja katodin pinta-alat. [27]

Varaustilan muutoksen jälkeen impedanssiaspektrissä näkyy hidasta muutosta, kunnes avoimenpiirin jännite vakioituu. Johtuen varaustasosta ja lämpötilasta tulisi odottaa noin 15 – 90 minuuttia ennen mittauksia, minkä jälkeen impedanssi olisi lähes vakioitunut. [15]

## 5.2 Lämpötila

Arrheniuksen lain (2) mukaan kemiallisten reaktioiden nopeus laskee lämpötilan laskiessa, josta voimme päätellä, että akun impedanssi kasvaa. Lämpötilan lasku yleisesti vähentää elektrolyytin ja SEI-kalvon johtavuutta, huonontaa litiumionien diffuusiota grafiittielektrodilla, kasvattaa elektrodi-elektrolyyttirajapinnan varauksen-siirtoresistanssia ja aiheuttaa grafiittielektrodin korkean polarisoitumisen, mikä huonontaa diffuusiota [27]. Lämpötilan laskiessa ioneilla on vähemmän kineettistä energiaa, jolloin ionit liikkuvat huonommin rajapinnan läpi, joka esiintyy resistanssin kasvuna. Ilmiö huomataan ensimmäisen puoliympyrän (SEI-kerros) ja toisen puoliympyrän ( $R_{et}$  ja  $C_{dl}$ ) yhteydessä. Matalalla lämpötilalla näiden kahden puoliympyrän erottaminen on helpompaa kuin korkeissa lämpötiloissa. Lämpötilan kasvaessa erottaminen vaikeutuu, sillä prosessien aikavakiot lähestyvät toisiaan, jolloin puoliympyrät kasvavat yhteen. [28]

Kennon tai akuston toimintaolosuhteiksi määritellään yleensä suurempi lämpötila-alue purkutilanteessa kuin lataamisessa, sillä purkaminen lämmittää akkua enemmän kuin lataaminen. Esimerkiksi lataustilanteelle sallittu lämpötila voi olla 0 °C – 40 °C, kun purkutilanteelle se on -20 °C – 60 °C. Lämpötilan kasvaessa reaktionopeus kasvaa, mikä nopeuttaa akun reaktioiden kulkua eli vähentää häviöitä. Toisaalta korkea lämpötila kasvattaa myös haitallisten, akkua kuluttavien, korroosireaktioiden nopeutta, jolloin liian korkea lämpötila pienentää akun elinkaarta. Korkea lämpötila saa aikaan myös elektrolyytin kaasuuntumista yli 100 °C lämpötiloissa, jolloin akun sisäinen paine kasvaa ja kenno saattaa räjähtää. Vaikka ylikämmpeäminen ei aiheuttaisi kennon räjähtämistä, saattaisi ylipaine kuitenkin aiheuttaa elektrolyytin valumisen kennosta. Vastaavasti liian matala lämpötilakaan ei ole hyväksi kennolle, sillä litiumionit saattaa

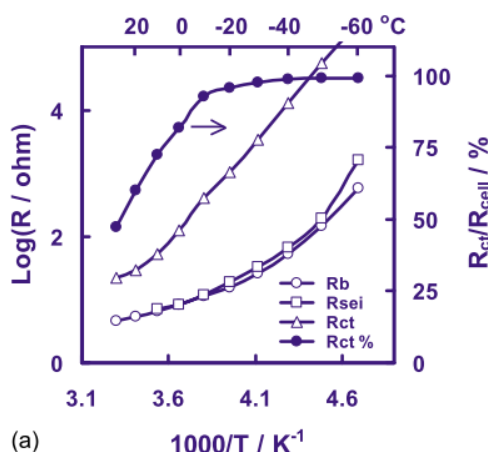
saostua metalliksi grafiitin pinnalle. Tällöin kemiallinen reaktiokyky huonontuu ja saostunut litium saattaa kasvaa dendriittimäisiksi piikeiksi ja oikosulkea kennon. [29, 31]

Litiumionikenna toimii siis hieman erilailla lataus- ja purkutilanteessa. Yksi eniten vaikuttavista tekijöistä on elektrolyytti, jonka ominaisuudet vaikuttavat sen johtavuuden lisäksi SEI-kerroksen ja elektrodi-elektrolyyttirajapinnan reaktioihin. Huonolla elektrolyytillä on huono johtavuus ja korkea jäätymislämpötila. Kuitenkaan pelkkä hyvä elektrolyytin johtavuus ei takaa hyviä ominaisuuksia matalassa lämpötilassa. Elektrolyytin tulee myös muodostaa suojaava SEI-kerros elektrodin pinnalle, jonka johtavuus tulee olla hyvä. Muodostunut SEI-kerros voi olla liian resistiivinen, vaikka elektrolyytin johtavuus olisi hyvä, jolloin elektrolyytin reaktiivisuus elektrodin kanssa huononee. Elektrolyytti koostuu suolan, esimerkiksi  $LiPF_6$ , lisäksi karbonaattiliuoksesta. Tällöin elektrolyytin lämpötilaominaisuuksiin vaikuttaa muun muassa se, mihin liuokseen ja mikä suola karbonaattiliuokseen on sekoitettu. [33, 35]

Muita akun lämpötilaominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä ovat elektrolyytin lisäksi mm. aktiivisen elektrodimateriaalin partikkelien koko (elektrodin epätasaisuus), elektrodien kuormitus ja fyysinen kennomalli. Kennomalli vaikuttaa esimerkiksi lämpöominaisuuksiin ja elektrolyytin määrään. [35]

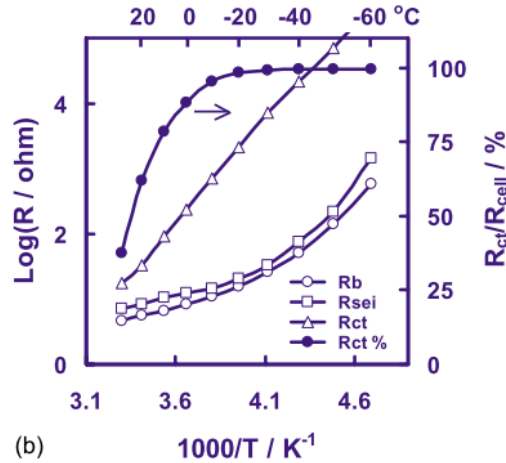
### 5.2.1 Lämpötilan vaikutus resistiivisiin häviökomponentteihin

Yleisesti häviöt kasvavat dramaattisesti siirryttäessä kylmiin olosuhteisiin. Kuvassa 26 on esitetty Bulk-resistanssi  $R_b$ , SEI-kerroksen resistanssi  $R_{sei}$  ja varauksensiirtoresistanssi  $R_{ct}$  lämpötilan funktiona. Bulk-resistanssi sisältää elektrolyytin, separaattorin ja elektrodien resistiivisyyden. Kuvan  $R_{ct}\%$  tarkoittaa  $R_{ct}$ :n osuutta koko kennon resistanssista. Kuvassa 27 sama tilanne on esitetty alemmalla varaustilalla. Kuvien käyrämuodot ovat hyvin samankaltaisia, joten eri varaustiloissa resistiivisyys käyttäytyy samankaltaisesti lämpötilan funktiona. Varaustilan vaikutus saattaa kuitenkin poiketa eri akkukemioilla. [27]



Kuva 26: Kennon lämpötilariippuvuus jännitteellä 3,87 V ( $LiNiO_2$ -kenno) [27]

Kuvien perusteella varauksensiirtoresistanssilla  $R_{ct}$  on lämpötilan pienentyessä dominoiva vaikutus. Varsinkin alle  $-20$  °C lämpötiloissa sen osuus on melkein 100 % koko kennon resistanssista. Tämä pätee myös muilla akkukemioilla, sillä lämpötila alentaa kineettisten reaktioiden nopeutta, joka johtaa korkeaan varauksensiirtoresistanssiin. [27]



Kuva 27: Kennon lämpötilariippuvuus jännitteellä 3,45 V (  $\text{LiNiO}_2$  -kenno) [27]

Aiemmin luvussa 4.1.3 esiteltiin varauksensiirtoresistanssin kaava

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o} \quad (53)$$

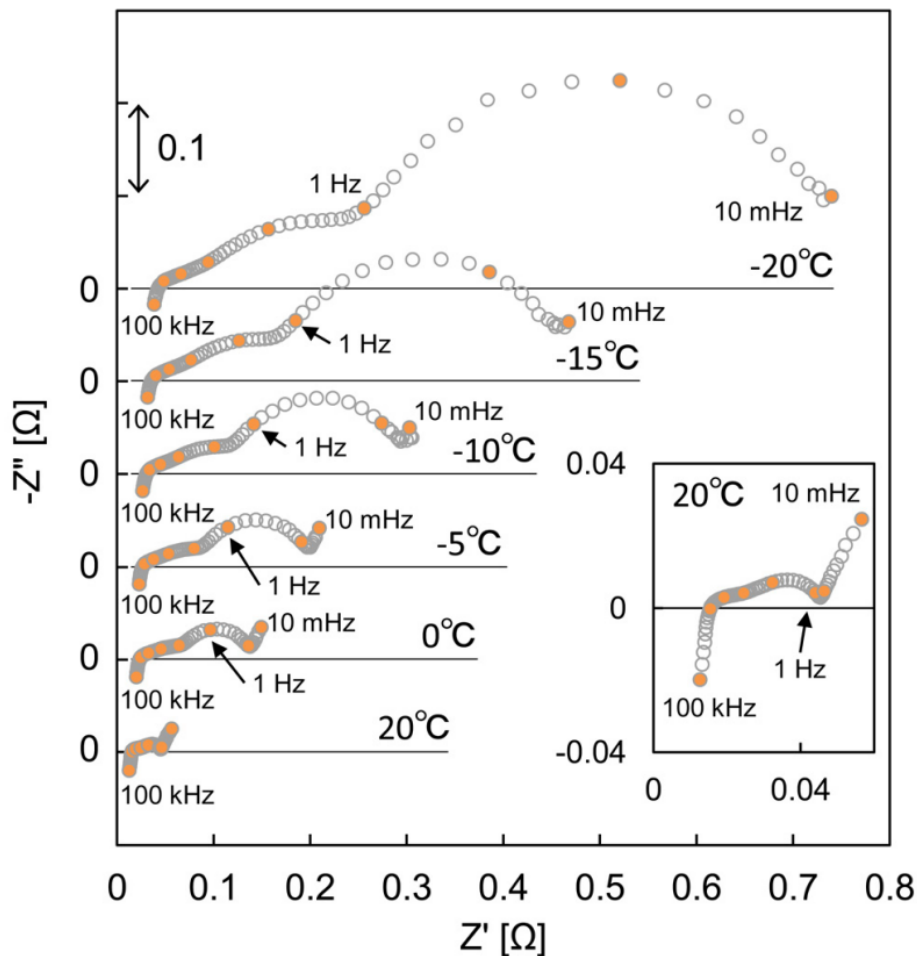
Kaavasta voisi nopeasti päätellä varauksensiirtoresistanssin kasvavan lämpötilan  $T$  kasvaessa. Näin ei kuitenkaan käy, sillä lämpötilan nousu kasvattaa itseisvirrantiheyttä  $i_o$ , jolloin  $R_{ct}$  pienenee. Butler-Volmer kinetiikkaan (21) perustuen itseisvirrantiheys on riippuvainen reaktiokertoimista. Reaktiokertoimet ovat Arrheniuksen-lain (2) mukaan verrannollisia lämpötilaan.

Resistanssit  $R_b$  ja  $R_{sei}$  käyttäytyvät varsin samankaltaisesti keskenään, sillä niihin vaikuttaa lähinnä elektrolyytin ioninen johtavuus ja elektrolyyttisuolojen ominaisuudet [27]. Bulk-resistanssiin  $R_b$  kuuluva elektrolyyttiresistanssi kasvaa lämpötilan laskiessa. Matala lämpötila johtaa yleisesti  $\text{LiPF}_6$  -elektrolyytin korkeaan viskositeettiin eli lämpötilan laskiessa se käy sitkoisemmaksi, mikä aiheuttaa litiumionien huonon liikkuvuuden. Lämpötilan nosto johtaa elektrolyytin ionisen johtavuuden kasvuun, joka saa litiumionit kulkeutumaan paremmin separaattorin läpi elektrodille. [18]

Lähteen [25] mittauksissa ei niinkään ilmennyt SEI-kerroksen vaikutusta impedanssiin. Kuitenkin lähteen [28] mittauksissa, kuvassa 28, ilmenee selkeästi kaksi puoliympyrää. SEI-kerroksen vaikutus havaitaan selkeämmin alle  $-5$  °C lämpötiloissa.

SEI-kerroksen resistanssin pienuuden vuoksi huoneenlämpötilan lähettyvillä on vaikea erottaa toisiaan lähellä olevia vaikutuksia. [25, 28]

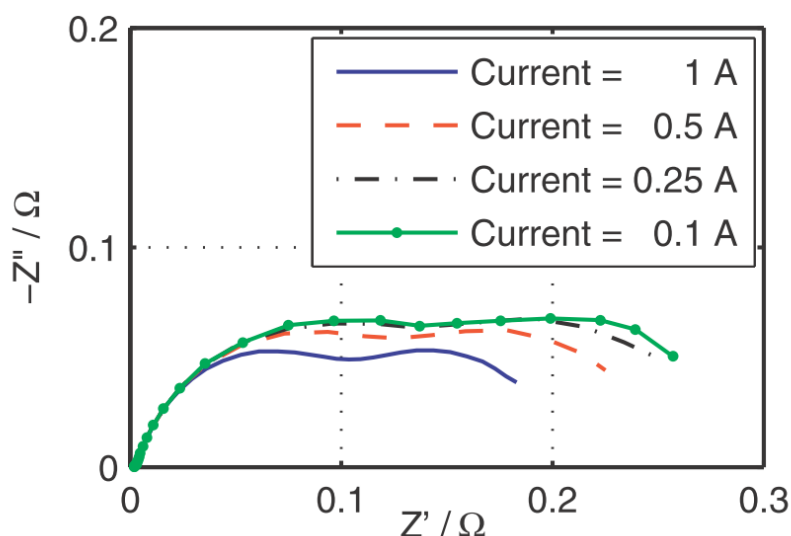
Kuvasta 28 nähdään, että muutettaessa lämpötila  $+20\text{ °C}$ :sta  $-20\text{ °C}$ :seen resistiivisyys kasvaa noin 10-kertaiseksi. Samalla myös impedanssin imaginääriosia kasvaa moninkertaisesti. Kuvan perusteella lämpötilalla ei näyttäisi olevan suurta merkitystä taajuuteen, jolla kennon käyttäytyminen on täysin resistiivistä eli induktiivisen ja kapasitiivisen käyttäytymisen rajakohtaan.



Kuva 28: Litiuonimakun kompleksinen impedanssi  $-20\text{ °C}$  –  $+20\text{ °C}$ :ssa. Varaustila on pidetty vakiona 50 % SOC sitä vastaavalla dc-offset jännitteellä 3,837 V ja mittaukset suoritettu 5 mV vaihtojännitteellä [28]

Matalissa lämpötiloissa tulee huomioida, että akusta otettava virta lämmittää akkua ja saa sen toimimaan paremmin, jolloin virran suuruus saattaa vaikuttaa impedanssi-käyrään, kuten kuvassa 29. Kennon lämpemiseen vaikuttaa myös kennon rakenne eli kuinka hyvin se johtaa lämmön ympäristöön. [15]





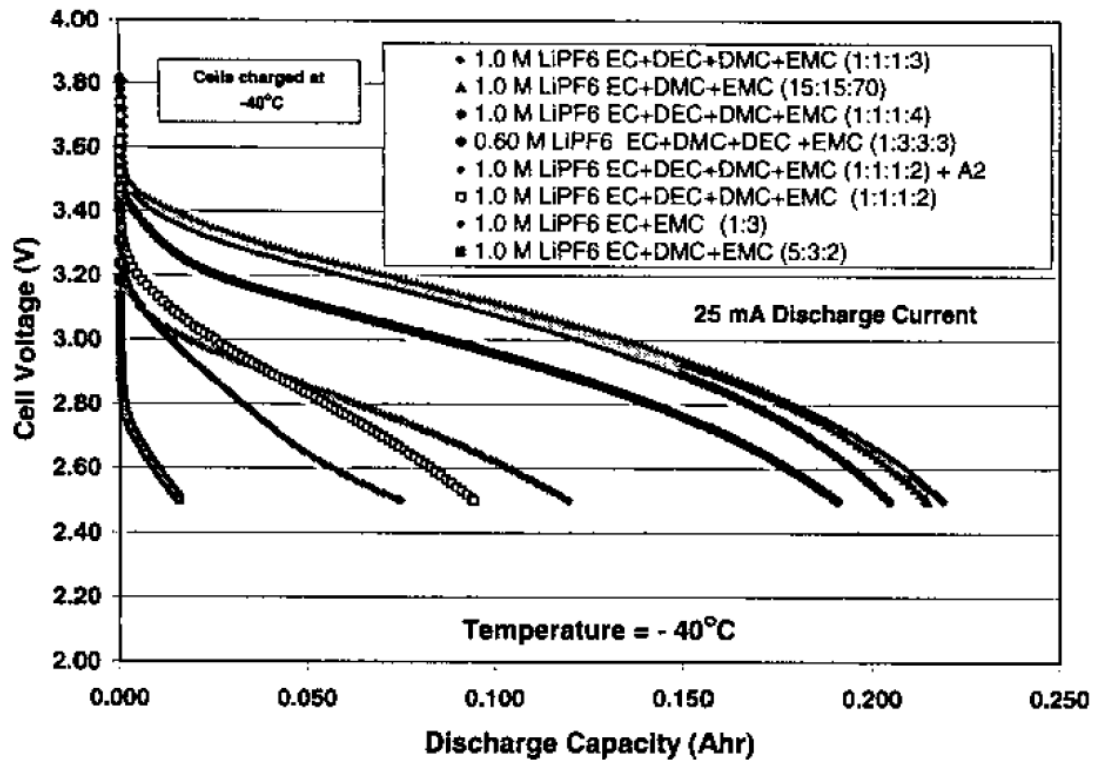
Kuva 29: Virran vaikutus kennon impedanssiin lämpötilassa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja 60 % SOC [15]

### 5.2.2 Lämpötilan vaikutus elektrolyyttiin

Huono ioninen johtavuus ei välittömästi tarkoita huonoja elektrolyytin ja SEI-kerroksen ominaisuuksia matalissa lämpötiloissa. Elektrolyyttiin sekoitetaan suoloja, joita voivat olla mm.  $\text{LiPF}_6$  ja  $\text{LiBF}_4$ , joista ensimmäisenä mainittu on yleisesti käytössä. Suolaa sekoitetaan mm. karbonaattiyhdistelmään: etyleenikarbonaatti (EC), propyleenikarbonaatti (PC) ja etyyylimetyylikarbonaatti (EMC). Karbonaattiyhdistelmän sekoitussuhde EC-PC-EMC vaikuttaa elektrolyytin ominaisuuksiin, kuten jäätymispisteeseen, ioniseen johtavuuteen, SEI-kerroksen muodostumiseen ja vettyvyyteen [33]. Lähteen [35] mukaan EC:n määrä suhteessa muihin karbonaatteihin tulisi olla alhainen, jotta parannettaisiin elektrolyytin matalan lämpötilan ominaisuuksia. Kuvassa 30 on esitetty  $\text{LiPF}_6$ -elektrolyytin eri karbonaattiyhdistelmiä ja yhdistelmän konsentraatiosuhdeiden vaikutusta purkauskapasiteettiin ja napajännitteeseen. Kuten kuvasta huomataan, niin elektrolyytin karbonaattiyhdistelmällä on suuri vaikutus, sillä paras kapasiteetti on yli 10-kertainen verrattuna huonoimpaan. Vaikutus kennojännitteeseen on myös hyvin selkeä.

Lähteessä [33] tutkittiin suolojen  $\text{LiPF}_6$  ja  $\text{LiBF}_4$  vaikutusta erikseen rautafosfaattilitium (positiivielektrodi) ja grafiitti-litium (negatiivielektrodi) puolikennoissa ja kokonaisessa rautafosfaatti-grafiitti kennossa. Tutkimuksen mukaan kylmien olosuhteiden ominaisuudet kasvavat käyttämällä  $\text{LiBF}_4$  suolaa, eli koko kennon resistanssi pienentyy, ja kennolla saadaan suurempi purkauskapasiteetti kuin yleisesti käytetyllä  $\text{LiPF}_6$ :lla. Tällöin negatiivielektrodin eli grafiitti-litium puolikennon resistanssi (bulk, SEI-kerros, varauksensiirtoresistanssi) on pienempi käytettäessä  $\text{LiBF}_4$  suolaa kuin  $\text{LiPF}_6$ . Tosin  $\text{LiPF}_6$  parantaa ionista johtavuutta, joka on tärkeä ominaisuus kennon positiivielektrodilla, mikä johtaa rautafosfaatti-litium puolikennon pienempään

resistanssiin kuin käyttämällä  $LiBF_4$  suolaa. Kuitenkin koko kennon ominaisuuksiin vaikuttaa enemmän negatiivielektrodin eli grafiitti-litium puolikennon ominaisuudet, joten käytettäessä  $LiBF_4$  koko kennon resistanssi on pienempi. [33]



Kuva 30: Eri elektrolyyttien vaikutus purkauskapasiteettiin  $MCMB-Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$  kennossa -40 °C lämpötilassa (lataus ja purkaus suoritettu samassa lämpötilassa) [35]

### 5.2.3 Lämpötilan vaikutus muihin häviöihin

D. Andre et al. [15] mukaan diffuusion vaikutus on vahvasti lämpötilariippuvainen. Matalilla lämpötiloilla kemialliset prosessit ovat hitaampia, mikä johtaa suurempaan impedanssiin, joka näkyy kompleksitason impedanssispektrin levenemisenä. Lämpötilan laskiessa diffuusion vaikutus alkaa matalemmilla taajuuksilla. Ilmiö nähdään kuvasta 28, jossa diffuusion vaikutus (45° osuus matalilla taajuuksilla) ei ole merkittävästi alkanut 10 mHz taajuudella -10 °C – -20 °C lämpötiloissa. Sen sijaan korkeammilla lämpötiloilla diffuusion vaikutus on selkeästi alkanut 10 mHz:n taajuudella. [28]

### 5.2.4 Lämpötilan vaikutus purkauskapasiteettiin

Yleensä tutkimukset keskittyvät vain litiumakun purkuhetken impedanssin tarkasteluun eri lämpötiloissa, kun lataus suoritetaan aina samassa lämpötilassa (yleisesti huoneenlämmössä). Näin tehdään johtuen lithiumioniakun kylmien olosuhteiden problemaat-

tisestä latauksesta (litiumin saostuminen ja korkea resistanssi). Kuitenkin esimerkiksi hybridi- ja sähköautokäytöissä lataus-purkaussyklejä saattaa tapahtua kylmissä olosuhteissa, ennen kuin akku on todellisuudessa lämmennyt. Tutkimuksessa [25] tutkittiin litiumrautafosfaatti ( $LiFePO_4$ ) katodista akkua (sama akkukemia kuin tämän diplomityön mittauksissa käytetyssä akustossa)  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötiloissa. Tutkimuksen mukaan erityisesti alle  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa akun kapasiteetti alenee huomattavasti, sillä  $R_{ct}$  eli varauksensiirtoresistanssin aiheuttama jännitehäviö kasvaa. [33, 34]

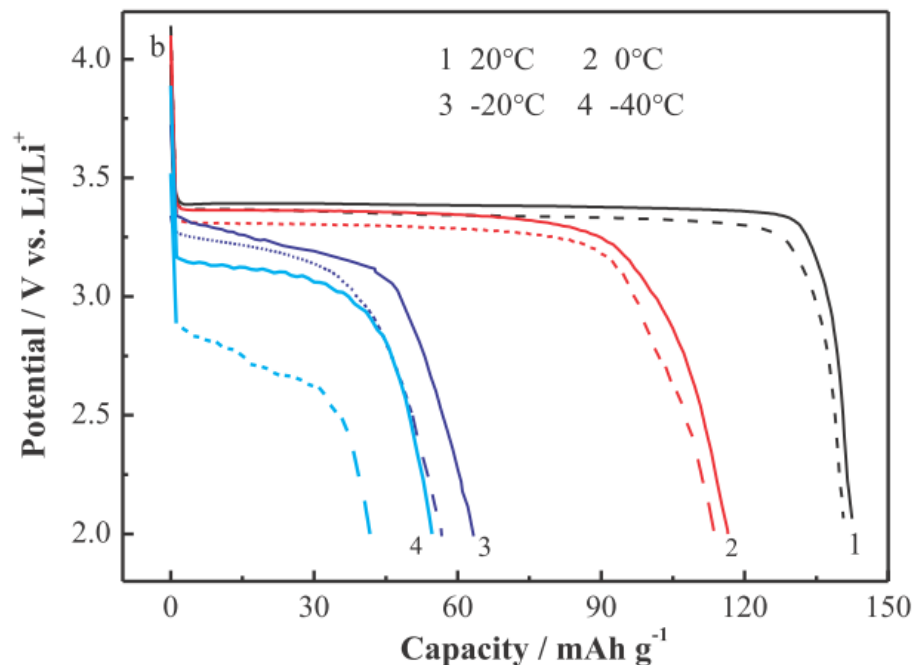
Tutkimuksen [25] mittaukset suoritettiin ensiksi aktivoimalla akut huoneenlämpötilassa ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) viidellä lataus-purkaussyklillä eli ne ladattiin 4,2 V:iin, jossa niitä pidettiin tunti, jonka jälkeen ne purettiin 2,5 V:iin. Varsinaiset testit tietyssä lämpötilassa aloitettiin vasta kuuden tunnin odotuksen jälkeen edellisestä rasituksesta, jotta saavutettiin riittävä lämpötasapaino. Lämpötilan muutoksen jälkeen impedanssispektrissä esiintyy ajautumista, joka katoaa muutaman tunnin aikana, kun akusto saavuttaa lämpötasapainonsa. Itse testi tapahtui lataamalla akku 4,2 V:iin 0,1 C:n vakiovirralla, jonka jälkeen sitä ladattiin vielä 4,2 V:n vakiojännitteellä tunti tai kolme tuntia riippuen testistä. Latauksen jälkeen kenno purettiin 0,3 C:n vakiovirralla 2 V:iin. Lataus suoritettiin samassa lämpötilassa kuin purkaus.

Kuvassa 31 on esitetty lähteen [25] tuloksia, joissa on vertailtu saatuja purkauskapasiteetteja. Kuvasta ensinnäkin huomataan lämpötilalla olevan suuri merkitys saatuun purkauskapasiteettiin, sillä  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa ja  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa saatavilla on alle puolet  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa saatavasta kapasiteetista. Toinen huomio varsinkin kylmissä olosuhteissa on vakiolatausjännitteen pitoajan merkitys. Vakiolatausjännitteen pitäminen kolme tuntia  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa paransi kapasiteettia 11,8 % ja  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa 31,2 % verrattuna tunnin vakiolatausjännitteeseen. Tutkimuksessa kolmen tunnin pitoajalla saatiin tasaisempi ja suurempi jännite koko purkausprofiililla. Lämpötilan laskiessa jännitteen tasaisen amplitudin osio kaventui. Myös D. Andre:n et al. [15] mittauksien mukaan lämpötilan vaikutus purkauskapasiteettiin  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  läheisyydessä ja sen alapuolella on todella vahva.

Purkauskapasiteettia on tutkittu monissa muissakin lähteissä, joista muun muassa lähteessä [32] testattiin Panasonicin 2550 mAh kennoa. Panasonicin kennolle oli mitattu  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa 34 % huonompi purkauskapasiteetti kuin  $+45\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa. Purkauskapasiteetti ei testien mukaan huonontunut merkittävästi  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötila-alueella.

Elektrolyytin vaikutus purkauskapasiteettiin saattaa olla erittäin suuri, kuten lähteessä [36], jossa käytettiin litiumioniakun elektrolyytinä 1 M (molaarista)  $LiPF_6$  1EC:1PC:3DMC elektrolyyttiä. Tällöin  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa saavutettiin vain 3,5 % huoneenlämpötilassa saatavasta kapasiteetista. Tutkimuksessa latausta ei suoritettu samassa lämpötilassa. Samassa testissä käytettäessä 1 M  $LiPF_6$  1EC:1EMC:1DMC elektrolyyt-

tiä saavutettiin 71,5 % kapasiteetista  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa. Purkauskapasiteettia voidaan siis kasvattaa käyttämällä kylmiin olosuhteisiin tarkoitettua elektrolyyttiä. [32, 35, 36]



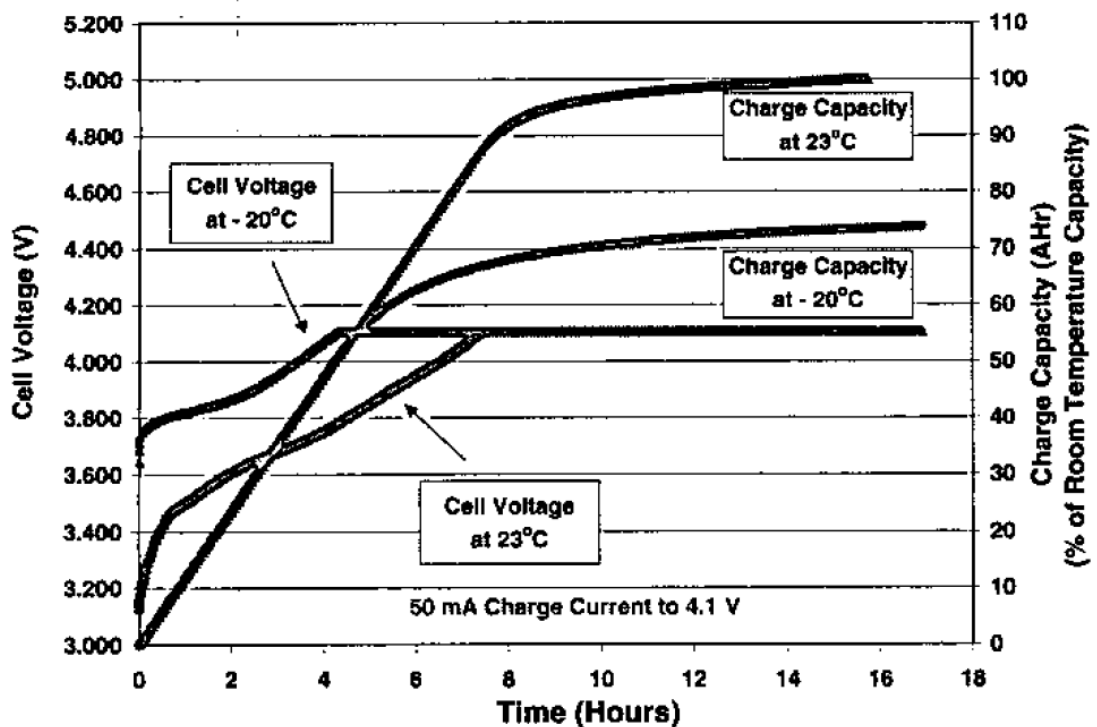
Kuva 31: Purkauskäyrät eri lämpötiloissa, kun vakiovirtalatauksen jälkeen akkua on ladattu vakiojännitteellä. Katkoviivoilla esitetyissä purkauskäyryissä vakiojännite on pidetty yhden tunnin ajan ja yhtenäisten viivojen tapauksissa kolme tuntia. Lataus ja purku ovat suoritettu samassa lämpötilassa [25]

### 5.2.5 Lämpötilan vaikutus latauskapasiteettiin

Edellä mainittiin, että latausta ei tulisi suorittaa yhtä kylmissä olosuhteissa kuin purkausta, koska kenno saattaa vahingoittua. Ladattaessa kylmissä olosuhteissa, ja varsinkin suurilla virroilla, saattaa kennossa esiintyä ei haluttuja reaktioita. Ei haluttu reaktio on mm. litiumionien saostuminen elektrodin pinnalle. Litiumionit alkavat saostumaan litiummetalliksi elektrodin pinnalle, kun grafiittinegatiivielektrodi ei pysty interkaloimaan (imemään) hilarakenteeseensa niin paljon litiumioneja kuin olisi saatavilla. Ongelma ilmenee myös erittäin nopeissa latauksissa huoneenlämpötilassa eli saostuminen rajoittaa akun pikalatausta. Litium ei muutoin esiinny litiumioniakussa metallimuodossa vaan ioneina. Saostunut litiummetalli saattaa muodostaa piikkimäisiä dendriittejä, jotka voivat yhdistää eli oikosulkea negatiivi- ja positiivielektrodin, koska elektrodien välissä on vain muutamia mikrometrejä paksu separaattori. Litiumioniakuissa ei ole runsaasti elektrolyyttiä, kuten lyijyakuissa, vaan niiden rakenne muistuttaa enemmänkin kondensaattoria, jossa elektrolyytti on imeytyneenä separaattorikalvoon [5]. Oikosulkutilanteen vuoksi akku saattaa syttyä palamaan. [4, 35]

Lataus- ja purkausnopeuksia voidaan kasvattaa optimoimalla akku tehoakuksi. Tämä tarkoittaa, että negatiivielektrodin pinta-alaa täytyy kasvattaa, jolloin se pystyy interkaloimaan nopeammin litiumioneja. Tästä johtuen tehoakuksi optimoidut akut toimivat yleensä paremmin kylmissä olosuhteissa kuin energia-akut. [4]

Kuvassa 32 on esitetty litiumionikennon latauskapasiteetti ja kennon jännite ajan funktiona 23 °C:ssa ja -20 °C:ssa. Latauskapasiteettien käyristä nähdään, että kylmässä saavutetaan noin 73 % akun huoneenlämpötilan kapasiteetista. Lataus on suoritettu ns. vakiovirta-vakiojännite -metodilla, kuten edellisen kuvan 31 tutkimuksessaakin. Kuvasta nähdään erityisesti vakiojänniteajan vaikutus, sillä jännitteen saavutettaessa vakiovirtalatauksella ns. maksiminsa 4,1 V siirrytään vakiojännitteeseen 4,1 V. Vakiojännitealueella akun kapasiteetti on kuitenkin kasvanut vielä merkittävästi, noin 23 %-yksikköä kylmässä ja noin 15 %-yksikköä huoneenlämpötilassa. Huoneenlämpötilassa vakiovirtalatauksella on saavutettu noin 90 % latauskapasiteetista, kun -20 °C:ssa on saavutettu vain noin 50 %. Kylmissä olosuhteissa vakiojännitteen merkitys latauksessa kasvaa, mikä todettiin myös kuvan 31 purkauskäyristä.



Kuva 32:  $MCMB-Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$  kennon latauskapasiteetti ja kennojännite huoneenlämpötilassa ja kylmässä, kun käytössä matalan EC-konsentraation elektrolyytti [35]

Yksi energiatiheyttä eli latauskapasiteettia rajoittava tekijä saattaa olla positiivielektrodin materiaali. Kоболттиoksidista akkua ei saa ladata kuin puoleenväliin. Kоболттиoksidin hilarakenne voi romahtaa, jos latausta jatketaan, jolloin siitä vapautuu happea.

Happi polttaa grafiitin sisältämän litiumin, joka saattaa aiheuttaa räjähdysen. Tässä diplomityössä käytettävässä litiumioniakussa positiivielektrodi on rautafosfaattia, jolloin tätä ongelmaa ei esiinny. Tosin rautafosfaattipohjaisilla akuilla alle 2,5 V jännite saattaa vahingoittaa akkua, mutta yleensä ali- ja yllilatautumisesta kontrolloi BMS (battery management system). [4]

## 6 MITTAUSMENETELMÄT JA TULOKSET

Impedanssispektrometria eli EIS-mittaus voidaan suorittaa vaihtovirralla eli galvanostaattisella tavalla, jolloin vasteeksi saadaan jännite. Toinen tapa on käyttää vaihtojännitettä eli potentiostaattista tapaa, jolloin vasteena on virta. Ongelmana potentiostaattisessa tavassa on se, että jossain tapauksissa akku saattaa latautua tai purkautua täysin samalla jännitteellä, johtuen akun varaustilasta ja edeltävästä tilasta. Tästä johtuen olisi hyvä käyttää aina galvanostaattista tapaa. [24]

Galvanostaattinen mittaus voidaan suorittaa joko tasavirtakomponentilla tai ilman. Tasavirtakomponentti määrittää, onko kyseessä lataus vai purkaus. Saadusta vaihtojännitevasteesta voidaan määrittää akun impedanssi käyttämällä Fourier-muunnosta. Johtuen akun differentiaalisesta impedanssikäyttäytymisestä, jolloin  $\bar{Z} = d\bar{U}/d\bar{I} \neq \bar{U}/\bar{I}$ , täytyy vaihtovirtamittaussignaalin olla hyvin pieni verrattuna tyypillisiin akun virtoihin. [8]

Akun impedanssi voitaisiin keskeyttämättä mitata koko akun kapasiteetin alueella (100 % SOC – 0 % SOC) purkaen akkua jatkuvalla DC-virtakomponentilla. Tämä tilanne ei kuitenkaan yleensä vastaa todellista tilannetta esim. hybridikäytöissä. Jatkuva lataus tai purkaus peittää varauksensiirtoreaktioiden vaikutuksen aineensiirtoprosessilla. Jotta nämä prosessit saataisiin erikseen näkymään, tulisi käyttää ns. mikrosykli lähestymistapaa. [8, 14]

### 6.1 Vaatimuksia impedanssispektrometrialle

#### Aikamuuttuvuus

Akkua ladattaessa tai purettaessa sen rakenne muuttuu mm. elektrodi-interkalaation myötä, jolloin elektrodit imee ioneja rakenteeseensa. Tällöin näennäisesti stationäärinen tila saavutetaan vain lyhytkestoisella mittausvirralla, jolloin mittausaika täytyy olla lyhyt verrattuna akun tyypillisiin lataus- ja purkausaikoihin. [8]

Tasajännitteen käytöstä aiheutuu varaustilan muutos, jolloin mittaukset eivät tapahdu aivan samassa varaustilassa koko mittauksien ajan. Ongelma korostuu pitkien mittauksien eli matalien taajuuksien yhteydessä. Tästä johtuen mittauksien suoritus eri varaustiloissa saattaa tarvita numeerista interpolaatiota. Mittaukset tulisi tehdä taajuus kerrallaan peräkkäisillä varaus-purkaussykleillä, jotta pysyttäisiin suunnilleen samassa varaustilassa ( $\Delta SOC \approx 5$ ). [8]

Impedanssimittauksessa näkyy myös napajännitteen ajautumista virran muutoksen jälkeen, minkä vaikutus poistuu tietyn aikavakion jälkeen, kun kennojännite on palautunut varaustilaa ja lämpötilaa vastaavaan tasapainojännitteeseen. [14]

Akun muisti-ilmiö tai epähomogeeninen elektrolyytti saattaa aiheuttaa, että täysin samoilla parametreilla (lämpötila, tasavirta, varaustila) voi esiintyä variaatiota riippuen mittauskerrasta. Ilmiön poistamiseen on esitetty ratkaisu myöhemmin kappaleessa Mikrosykli. [14]

### **Epälineaarisuus**

Akkujen impedanssin linearisointi sen tyypillisillä käyttövirroilla on mahdotonta, koska  $\bar{Z} = d\bar{U}/d\bar{I} \neq \bar{U}/\bar{I}$ . Tällöin mittausvirran tulee olla hyvin pieni verrattuna tyypillisiin käyttövirtoihin, jotta voitaisiin olettaa lähes lineaarinen tila. Myös mittausvirran amplitudia tulisi pienentää impedanssin  $\bar{Z}$  kasvaessa, jotta jännitevasteen amplitudi pysyisi linearisoinnin alueella. [14]

Akun impedanssi ei ole pelkästään epälineaarinen, vaan se saattaa olla myös epäjatkuva. Tällainen tilanne esiintyy, kun täyteen ladatun (100 % SOC) akun impedanssimittaus suoritetaan pelkällä vaihtovirralla ilman tasavirtakomponenttia. Tästä johtuen impedanssimittausta ei tulisi suorittaa täydessä varaustilassa, vaan se tulisi purkaa hieman ennen mittausta tai käyttää negatiivista tasavirtakomponenttia. Myös tasavirtakomponentin amplitudi tulee olla suurempi kuin vaihtovirran amplitudi. [14]

### **Epäideaalisuus**

Yleensä mittaukset joudutaan tekemään koko akkukennolle, joka ts. sisältää kaksi elektrodia eli yksittäisiä elektроди-elektrolyyttirajapintoja ei päästä tutkimaan. Tällöin impedanssi muodostuu elektrodien eli ns. puolikennojen (half-cell) summasta [14]. Joidenkin tutkimuksien [28, 29] impedanssimalleissa on huomioitu anodi ja katodi erikseen, joka saattaa olla tarkempi mittaustapa.

Impedanssispektri saattaa myös epämuodostua, kun mittaukset suoritetaan yhden kennon sijasta koko akustolle. Syynä saattaa olla huomattavasti suurempi induktanssi, elektrodien huokoisuus tai elektроди-elektrolyyttirajapintojen jakautuminen. Ekvi-valenttipiirimallin ongelmana on, että se ei ota huomioon reaktiopaikkojen jakautumisia. [14]

## **6.2 Mittaustavat**

Seuraavassa on esitelty neljä eri tapaa mitata kennon impedanssia: avoimenpiirin tilanne (open-circuit condition), kelluva tilanne (float operation), jatkuva purkaus tai lataus (continuous discharge/charge) ja mikrosykli. Tavat poikkeavat lähinnä tasavirtakomponentin osalta. Yleisesti yhden kennon mittausvirta tulee olla  $I_{ac} \leq 1\text{ A}$  siten, että muo-



dostuva jännitevaste  $U_{ac} = 6\text{ mV}$  aina kun mahdollista, mutta aina  $U_{ac} \leq 15\text{ mV}$ . Liian suuri ja pitkäkestoinen mittausvirta saattaa nostaa kennon lämpötilaa, jolloin mittausten verrannollisuus toisiinsa heikkenee. Tarpeeksi pienellä mittausvirralla pysytään lähes stationääripisteessä, jos tasavirtakomponenttia ei käytetä. Mittausvirran tulee kuitenkin olla sen verran suuri, että se tuottaa tarpeeksi selkeän jännitevasteen. [14, 15]

### **Avoimen piirin tilanne**

Avoimenpiirin tilanteessa akku on levännyt tasapainojännitteessään, jolloin mittaus vastaa lähestulkoon stationääritilaa. Mittaus tapahtuu ilman tasavirtakomponenttia eli pelkällä vaihtovirralla, jolloin vasteena saadaan piensignaaliaste. Tilanne ei ole kuitenkaan vakaa mitattaessa täyden akun latausta johtuen parasiittisista reaktioista. [14]

### **Kelluva tilanne**

Kelluva tilanne (myös ”trickle charge”) tarkoittaa, että akkua pidetään hieman korotetussa jännitteessä latausjännitteen avulla. Metodilla päästään tilanteeseen, jossa lataus tapahtuu yhtä nopeasti kuin akun itsepurkautuminen, jolloin tilannetta voidaan kuvailla stationääriseksi tilaksi [30]. Korotettua jännitettä saatetaan ylläpitää muutamia päiviä ennen mittauksia. Tuona aikana mitataan kelluvan tilanteen latausvirta eli tasavirta. Tämän jälkeen mittaukset tehdään korotetussa jännitteessä vaihtovirralla, jonka amplitudi on maksimissaan 2/3-osaa latausvirrasta eli käytetystä tasavirrasta. [14] Mittauksessa tulee olla hyvin tarkka, että latausjännite ei ole liian suuri tai pieni, jotta ei yli- tai aliladata akkua vaan pysytään stationääritilassa. [30]

### **Jatkuva purkaus/lataus**

Käytettäessä tasavirtakomponenttia saadaan aikaan jatkuva purkaus tai lataus, joiden aikana impedanssispektri mitataan. Spektrin mittaus suoritetaan alkaen suurimmasta taajuudesta päätyen pienimpään taajuuteen, jonka taajuusalueen määrittää käytettävä tasavirta. Pienin taajuus tulee asettaa niin, että käytettävällä tasavirralla voidaan mitata 10 spektriä ennen kuin akku on tyhjä. [14]

### **Mikrosykli**

Mikrosykli tarkoittaa, että akkua puretaan noin 5 % – 10 % sen normaalikapasiteetista, minkä jälkeen sitä heti ladataan yhtä kauan yhtä suurella tasavirtakomponentilla kuin purkutilanteessakin. Yksi impedanssispektri mitataan tällöin purkausjakson aikana ja yksi latausjakson aikana. Lataus- ja purkausjaksojen välissä voidaan pitää tauko, jolloin virtaa ei kulje. Näitä mikrosyklejä toistetaan kahdesta kolmeen kertaan, joista viimeinen impedanssispektri huomioidaan. Tämän tarkoituksena on poistaa akun muisti-ilmiö eli edellisen varaustilan vaikutus ja mahdollinen aineensiirtoprosessien eli diffuusion tai migraation vaikutus. Akun jännite voidaan mallintaa tarkemmin, kun päästään näennäis-

stationääriseen tilaan [8]. Lähteessä [14] mikrosyklien välissä suoritettiin mittaus myös pelkällä vaihtovirralla, eikä syklien välillä huomattu variaatiota.

### 6.3 Mittausjärjestelyt

Edellä mainitut menetöt mittauksien suorittamiseksi toimivat tässä työssä käytettäville mittauksille perusteina, mutta mittauksia ei tehdä täysin samanlaisilla. Syynä erilaisiin mittauksiin oli se, että käytössä oli K2 LFP300HES -akuista koostuva kuvassa 33 esiintyvä akkupaketti, jossa on 30 kpl 3,2 V:n akkuja sarjassa, jotka edelleen koostuvat kennoista. Yksi akku sisältää 28 kpl LFP26650EV -kennoja rinnan. LFP300HES -akun tekniset tiedot on esitelty taulukossa 3. Yksittäisen akun kapasiteetti on 90 Ah, jolloin myös sarjaankytketyn akuston kokonaiskapasiteetti on 90 Ah. Kapasiteetti on huomattavasti suurempi kuin lähteissä käytettyjen kennojen, joista tietävästi suurinta litium-akkukennoa (6,5 Ah) käytettiin lähteessä [15]. Yksittäisen akun suositeltu käyttölämpötilan alaraja on  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mutta akuston hallintajärjestelmä eli BMS rajoittaa alarajan  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen. Jos lämpötila saavuttaa alarajan, niin BMS keskeyttää akuston lataamisen tai purkamisen.

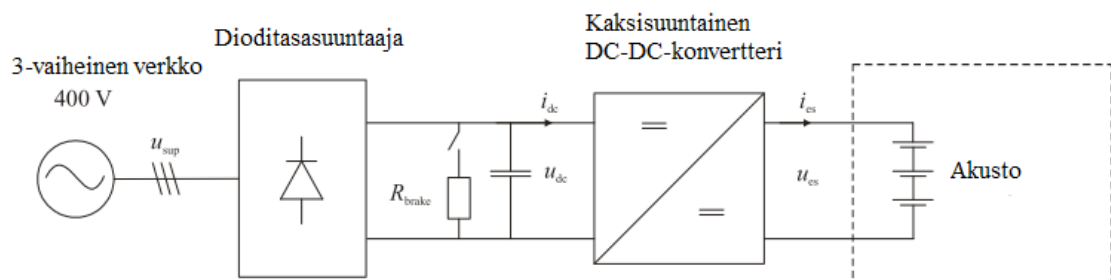


*Kuva 33: Mittauksissa käytetty K2:n akuista koostuva akkupaketti*

Taulukko 3: K2 LFP300HES akun tekniset tiedot [50]

Nimelliskapasitanssi @ C/5 (Ah)	90
Keskimääräinen käyttöjännite @ C/5 (V)	3,2
Sisäimpedanssi @ 1 kHz, AC (mΩ )	< 5,0
Paino (kg)	3
<b>Suosittelut käyttöolosuhteet</b>	
Jatkuva purkuvirta (A)	$\leq 90$
Pulssimainen purku (A) 30 sekuntia	300
Latausvirta (A)	$\leq 18$
Latauksen katkaisujännite (V)	3,65
Purkauksen katkaisujännite (V)	2,5
Käyttölämpötilan yläraja (°C)	60
Käyttölämpötilan alaraja (°C)	-2

Mittaukset toteutettiin kuvan 34 mukaisella kytkennällä, jossa kolmivaiheinen verkko syöttää dioditasasuuntaajaa, johon oli kytketty kaksisuuntainen DC/DC-konvertteri syöttämään virtaa akustoon. Dioditasasuuntaajan ja DC/DC-konvertterin väliin oli kytketty jarruvastus, johon teho syötettiin akun purkutilanteessa. MSc Electronicsin valmistama DC/DC-konvertteri syötti sinimuotoista ja taajuudeltaan vaihtuvaa virtaa  $i_{es}$  akustoon, jonka aiheuttama jänniteväste  $u_{es}$  mitattiin. Konvertterin virtaohje tuotettiin käyttämällä kannettavaan tietokoneeseen kytkettyä National Instrumentsin toimilaitetta. Tietokoneeseen tehtiin LabVIEW-pohjainen ohjelma, joka tuotti kyseisen siniaalto-ohjeen.



Kuva 34: Mittausjärjestelmä.

Siniaaltoja muodostettiin kuusi peräkkäistä jaksoa yhdellä taajuudella, jonka jälkeen ohjelma siirtyi seuraavaan, matalempaan, taajuuteen. Käytetyt taajuudet ovat esitetty taulukossa 4. Mittauksissa käytettiin useaa siniaaltojaksoa, sillä se helpotti datan analysointia. Joissain tapauksissa on hyvä jättää analysoinnista muutama ensimmäinen jakso pois, sillä varsinkin käytettäessä tasavirtakomponenttia, siniaaltomuotoisen jän-

nitevasteen keskiarvo ei pysy alussa vakiona, vaan jännitevasteen asettumiseen kuluu jonkin aikaa.

*Taulukko 4: Mittauksissa käytetyt taajuudet*

<b>f</b> <b>(Hz)</b>	100	80	70	60	50	45	40	35	30	25	20	15	10	8	7
	6	5	4	3	2	1	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.1	0.07	0.04	

DC/DC-konvertteri toteutti amplitudiltaan 9 A sinivirtaa. Mittauksia tehtiin ilman tasavirtakomponenttia ja tasavirtakomponentin kanssa. Käytettäessä DC-tasoja -45 A ja +45 A vaihtovirran amplitudi oli myös 9 A. Tällöin tuotettiin ensiksi 6 jaksoa purkutilannetta (-45 A) ja sen jälkeen 6 jaksoa lataustilannetta (+45 A), minkä jälkeen siirryttiin seuraavaan taajuuteen. Tällöin voitiin olettaa akun pysyvän lähes samassa varaustilassa koko mittauksien ajan.

Hakkurilähteelle tuotettiin sisäänmenojännite Vaconin valmistaman konvertterin dioditasasuuntaussillalla. Hakkurilähteen ja diodisillan väliin kytkettiin resistiivinen kuorma  $R_{brake}$  jarruvastukseksi. Edellä mainittu Vaconin konvertteri seurasi välipiirin jännitettä  $u_{dc}$  ja kytki purkutilanteessa jarruvastusta, kun välipiirin jännite nousi. Virta- ja jännitemittaukset  $i_{es}$  ja  $u_{es}$  suoritettiin käyttämällä toiseen tietokoneeseen liitettyä DSpace-datankeräystoimilaitetta. DSpaceen oli liitetty Tektronixin valmistama virtapihti ja jännitemittari. Jännitemittaus suodatettiin itsevalmistetulla yksinkertaisella 1-asteen alipäästösuotimella, jonka ominaistajuus oli 1000 Hz. Suodatus tehtiin, koska hakkurilähde aiheutti jännitevasteeseen liian paljon häiriöitä ja mitattava perustaajuus peittyi täysin häiriöihin. Häiriöiden vaikutus on nähtävissä aliluvun 6.5 mittaustuloksissa.

## 6.4 Mittausten suorittaminen

Mittauksissa akusto vietiin säähuoneeseen ja sen ympäriltä poistettiin vanerikotelointi lämpötilamuuutoksien tehostamiseksi. BMS, laturi ja muut edellämainitut mittalaitteet sijoitettiin valvomoon, josta vietiin virtajohdot ja muut ohjaukseen tarvittavat johdot läpiviennin kautta akustoon.

Mittauksia tehtiin neljässä eri lämpötilassa +20 °C, +10 °C, 0 °C ja -8 °C. Mittauksia oli tarkoitus tehdä matalemmissa lämpötiloissa, mutta BMS rajoittaa akuston toiminnan -10 °C:seen. Tästä syystä mittaukset tehtiin hieman korkeammalla lämpötilalla (-8 °C). Varaustiloiksi valittiin aluksi 80 %, 50 % ja 30 %. Kuitenkin alemmissa lämpötiloissa yksittäisten kennojen varaustila aleni normaalia nopeammin ja varaustilan ollessa 30 % BMS katkaisi toiminnan liian alhaisen kennojännitteen vuoksi. Tämän vuoksi siirryttiin käyttämään hiukan korkeampia varaustasoja (35 % ja 55 %), jotta ongelmalta välttyttiin. Ongelman aiheutti se, että akuston edelliset käyttäjät olivat käyttäneet akkua suurilla virroilla ja todennäköisesti jotkut kennoista olivat vaurioituneet jo aiemmissa testeissä. Tilanne ei ollut optimaalinen tämän diplomityön mittauksien osalta, mutta työssä

pyritäänkin osoittamaan, kuinka simulointimalli voidaan muodostaa käytettävissä olevalle litiumioniakustolle.

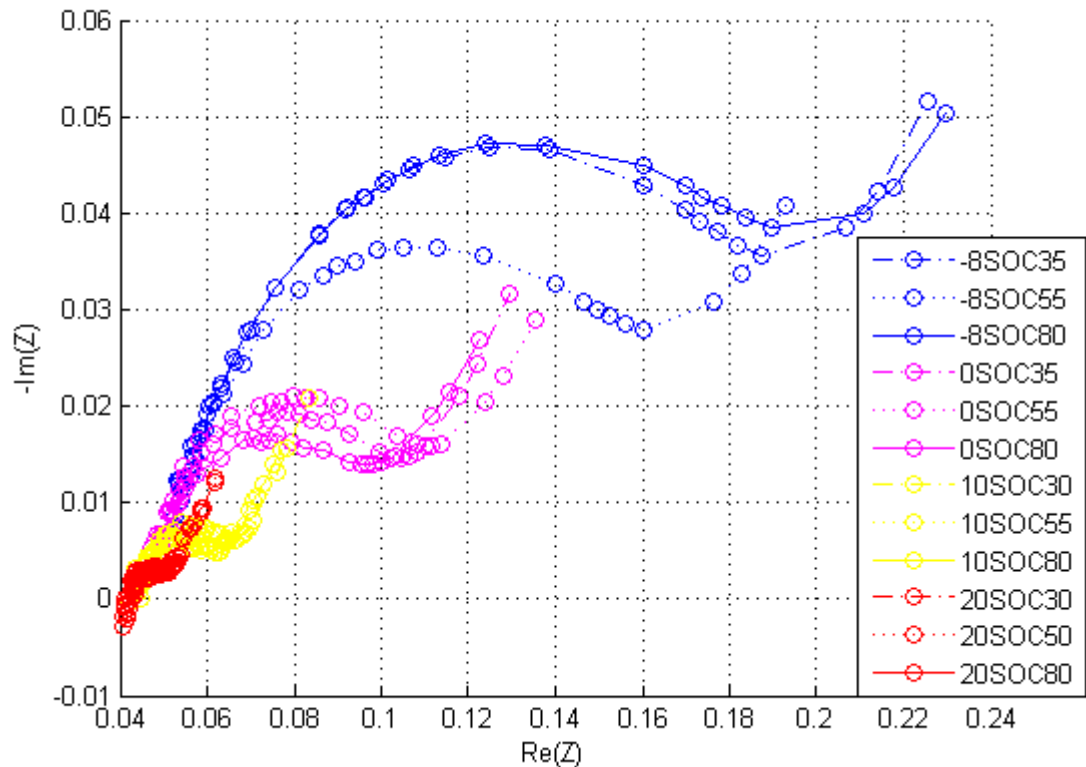
Siirryttäessä lämpötilasta toiseen eli eri mittauksien välillä akusto ladattiin täyteen. Tuolloin säähuoneen lämpötila muutettiin  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen ja odotettiin lämpötilan tasaantuvan akustossa. Tasaantuminen kesti useita tunteja riippuen edellisestä lämpötilasta. BMS:n avulla voitiin lukea eri akkujen lämpötilat, joiden mittauspisteet ovat jokaisen akun sisällä. Lämpötilan tasaannuttua riittävän lähelle (noin  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), aloitettiin akuston lataaminen erillisellä akustolle valmistetulla laturilla. Latauksen jälkeen akusto purettiin samassa lämpötilassa haluttuun varaustilaan. Tuona aikana akuston lämpötila kasvoi voimakkaasti. Lämpötilan kasvu riippuu käytettävästä purkuvirran suuruudesta, joka tässä tapauksessa oli  $-45\text{ A}$ . Tämän jälkeen säähuoneen lämpötila muutettiin haluttuun lämpötilaan ja odotettiin lämpötilan tasaantuvan. Lämpötilan tasaantuminen kesti useita tunteja riippuen lämpötilasta, ja yleensä mittaukset suoritettiin vasta noin kuuden tunnin tai yön yli odottamisen jälkeen.

Eri varaustilojen välissä akku olisi hyvä ladata uudestaan täyteen  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa, jotta varaustilasta saataisiin varmempi tieto. Akunhallintajärjestelmä päättää varaustilan integroimalla akusta otettua virtaa, jolloin varsinkin lämpötilan alennettua ja häviöiden kasvaessa akusta kulutettu energia on suurempi kuin käyttöön saatu energia eli ts. integroitu virta. Akun varaustilan integrointi nollaantuu aina ladattaessa akku täyteen. Diplomityötä varten tehdyissä mittauksissa varaustilaa muutettiin aina  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa ja lämpötilan tasaannuttua akustossa. Akustoa ei ladattu uudestaan täyteen siirryttäessä seuraavaan varaustilaan, koska mittaukset olisivat kestäneet aivan liian kauan.

## 6.5 Mittaustulokset

Mittausdata käsiteltiin Matlabilla ensiksi erittelemällä eri taajuuksilla mitatut virta-herätteet ja jännitevasteet. Tämän jälkeen kunkin taajuuden virta-herätteestä ja jännitevasteesta otettiin Fourier-muunnokset, jonka avulla mittausdatasta saatiin helposti eriteltyä peruskomponentti ja sitä vastaava amplitudi ja vaihe, sillä häiriöiset mittausdatat sisälsivät myös muita taajuuskomponentteja. Jännitteen ja virran amplitudin osamäärästä ja vaihe-erosta saatiin edelleen impedanssin amplitudi ja vaihe. Tässä vaiheessa tulee myös huomioida jännitevasteen suodatuksen aiheuttama vaihe-ero. Impedanssin amplitudista ja vaiheesta saatiin impedanssin reaali- ja imaginääriosia. Toimenpide toistettiin kaikille mitatuille taajuuksille ja saatiin impedanssispektri. Mittauksista saadut akuston impedanssispektrit ovat esitetty kuvassa 35 eri lämpötiloissa ja varaustiloissa.

Impedanssispektrit ovat muodostettu ainoastaan mittausdatasta, jossa tasavirta-komponentti oli nolla. Impedanssispektrit olisivat olleet lähes mahdottomia muodostaa mittausdatasta, joissa käytettiin DC-tasoa, sillä mitattu jännite ei ehtinyt tasaantua kuuden siniaaltojakson aikana.

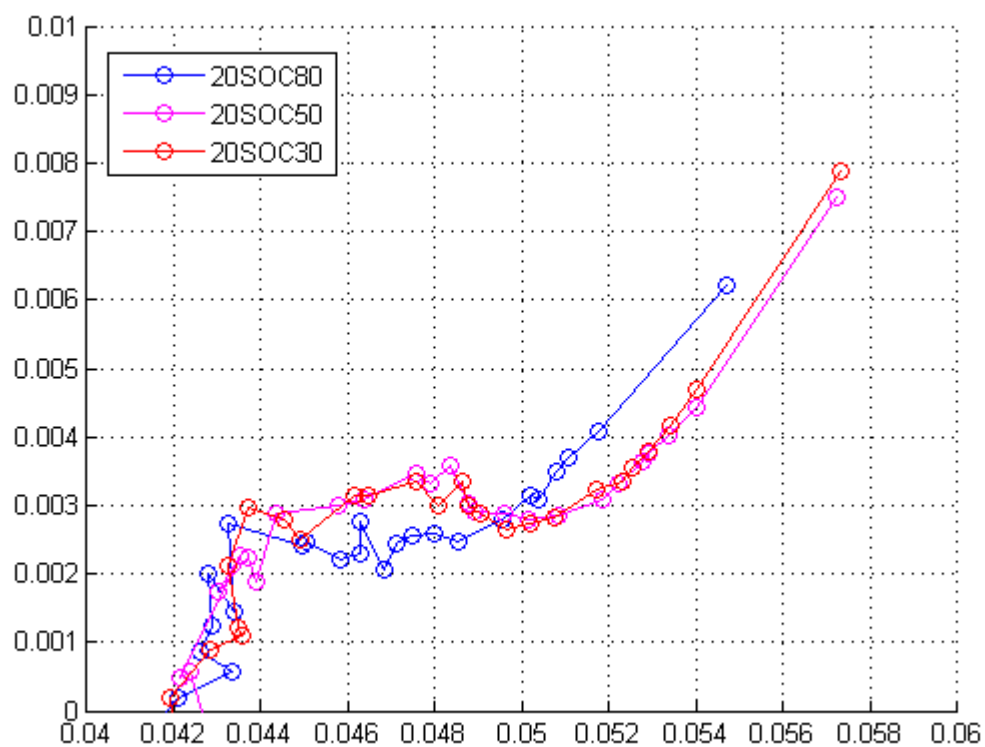


Kuva 35: Mitatut impedanssispektrit eri lämpötiloissa ja varaustiloissa

Kuvasta huomataan, että lämpötilan laskiessa häviöt kasvavat, kuten aiemmin kerrottiin luvussa 5.2. Kuvissa näkyy vain yksi puoliympyrä, jolloin korkeammilla taajuuksilla vaikuttava SEI-kerroksen vaikutus peittyy. Voidaan siis ajatella, että mittauksien puoliympyrä aiheutuu varauksensiirtoresistanssista ja sen rinnalla olevasta kaksoiskerroskapasitanssista. Varauksensiirtoresistanssi on noin neljä kertaa suurempi  $-8\text{ °C}$ :ssa kuin  $+20\text{ °C}$ :ssa.

Eri varaustiloissa ei esiinny selkeää sääntöä, jonka mukaan impedanssi kasvaa tai pienenee. Erityisesti  $-8\text{ °C}$ :ssa on paljon variaatiota eri varaustilojen välillä. Kuitenkin pienimmät häviöt  $-8\text{ °C}$ :ssa saadaan varaustilan ollessa 55 prosenttia. Mittauksien mukaan aineensiirto-osuus alkaa korkeammilla taajuuksilla korkeammassa lämpötilassa, kuten aiemmin luvussa 5.2.3 kävi ilmi.

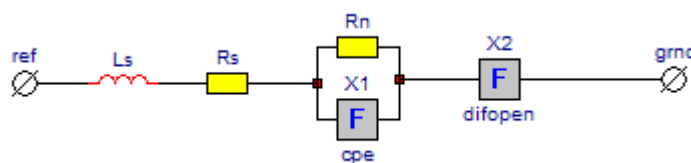
Eri lämpötiloilla esitetyt mittauskäyrät ovat esitetty tarkemmin liitteessä 1. Liitteestä ja kuvasta 36 ilmenee, että suuremmilla lämpötiloilla akuston impedanssi on niin pieni, että käytetyn mittauksen mittaustarkkuus ei ole riittävä. Tällöin mittauspisteet eivät sijoitu tasaisesti puoliympyrälle, kuten matalemmilla lämpötiloilla kuvassa 35.



Kuva 36: Mitatut impedanssispektrit 20 °C lämpötilassa

## 7 SIMULOINTIMALLI

Simulointimalli on tehty luomalla ekvivalenttipiirimalli perustuen luvussa 4 esitettyyn Randlesin piiriin. Kuvassa 37 on esitetty muodostunut ekvivalenttipiiri, joka on hieman muuteltu Randlesin piirimalli. Ekvivalenttipiirimallin komponenteiksi on valittu ne elementit, joilla voidaan luoda mittaustuloksien mukaiset impedanssispektrit. Mitatut impedanssispektrit koostuvat vain ohmisista häviöistä, varauksensiirtoresistanssin ja kaksoiskerroskapasitanssin rinnankytkennästä ja diffuusio-osuudesta eli Warburg-impedanssista. Randlesin piirin elementit on mallinnettu luvussa 4 esitetyillä piirikomponenteilla toteutettavilla approksimaatioilla.



Kuva 37: Sovituksissa käytetty ekvivalenttipiiri

Kuvan piiri on MEISP-ohjelman tapa esittää ekvivalenttipiirimalleja. MEISP on tarkoitettu kompleksisen epälineaarisen mittausdatan sovittamiseen pienimmän neliösumman menetelmällä (CNLS). Ohjelmaan muodostettiin haluttu ekvivalenttipiirimalli käyttäen valmiita komponentteja komponenttikirjastosta. Erona Randlesin ekvivalenttipiiriin on lisätty induktanssi  $L_s$  ja  $R_n$ :n ja  $CPE$ :n rinnankytkennästä sarjaan siirretty Warburg-impedanssi eli kuvassa *difopen*. Induktanssi  $L_s$  helpottaa sovittusta, mutta sitä ei kuitenkaan olla käytetty lopullisissa simulointimallissa. Piirimallissa  $R_s$  on sarjaresistanssi eli elektrolyyttiresistanssi. Sen jälkeen on varauksensiirtoresistanssin  $R_n$  ja kaksoiskerroskapasitanssia kuvaavan  $CPE$ -impedanssin (25) rinnankytkentä eli kokonaisuudessaan ZARC-impedanssi (26).  $CPE$ - $R_n$  rinnankytkentä olisi voitu muodostaa RC-rinnankytkennällä, jos mitatut impedanssispektrit eivät olisi olleet painautuneita. Painautunutta impedanssispektriä voidaan kuvata vain ZARC-impedanssilla, kuten esitettiin luvussa 4.3. Viimeinen elementti *difopen* sisältää yhtälön (41), joka kuvastaa puolirajoitettua diffuusiota.

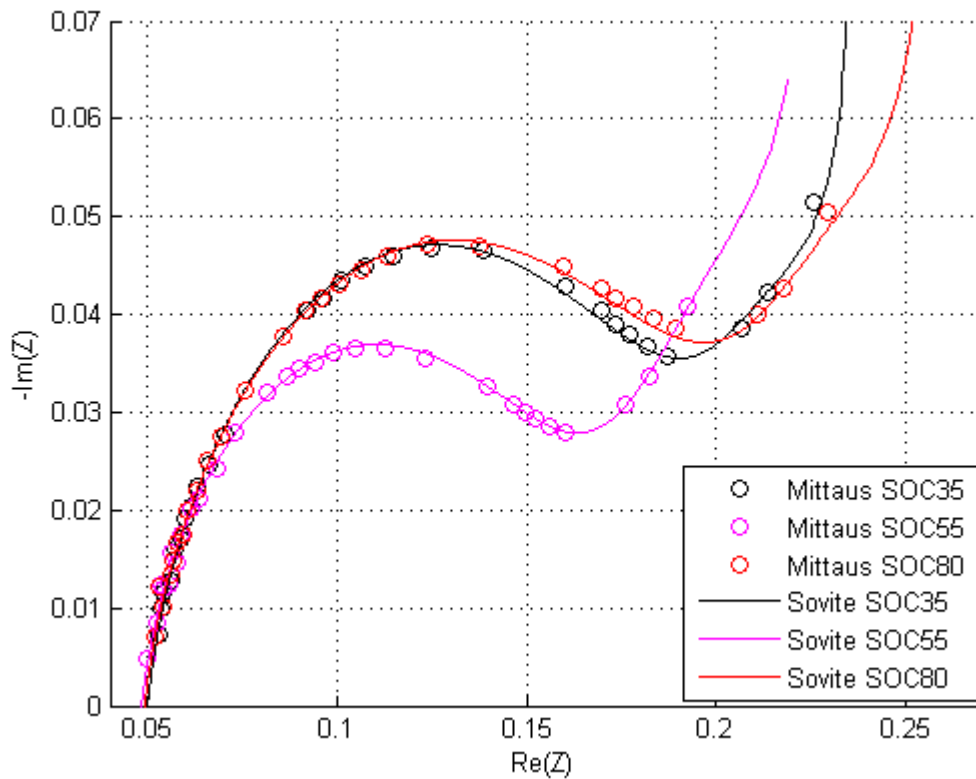
MEISP:llä tehty ekvivalenttipiirimallin sovitus mittausdataan ratkaisi akuston impedanssin (54) sisältämän  $L_s$ :n,  $R_s$ :n ja  $R_n$ :n,  $CPE$ :n sisältävän  $Q_d$ :n, depressiovakion  $d$ :n ja *difopen* komponentin ( $Z_w$ ) eli Warburg-impedanssin parametrit  $R_d$ :n ja  $C_d$ :n. Saadut parametriarvot sijoitettiin luvussa 4 esitettyihin ZARC-impedanssin ja



Warburg-impedanssin approksimoituihin yhtälöihin, joiden avulla muodostettiin kuvan 37 ekvivalenttipiirin muodostava yhtälö (54) Matlabissa.

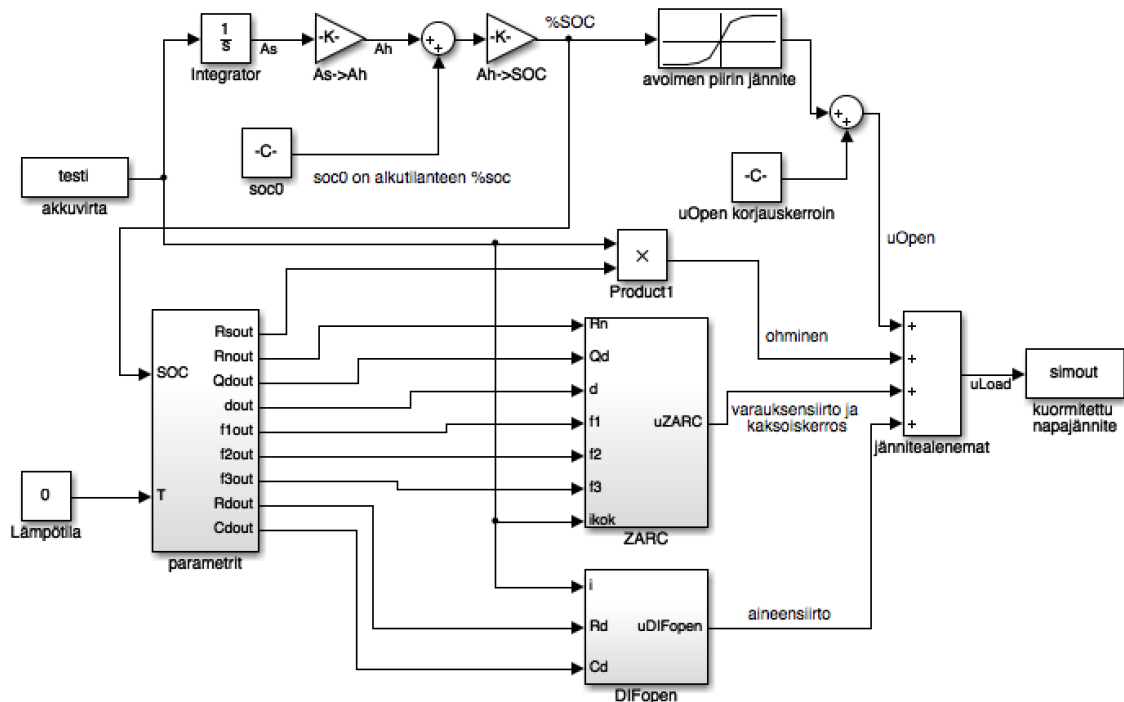
$$\begin{aligned}
 Z_{bat} &= Z_{Ls} + R_s + Z_{ZARC} + Z_W, \text{ jossa} \\
 Z_{Ls} &= j\omega L, \\
 Z_{ZARC} &= \frac{R_n Z_{CPE}}{R_n + Z_{CPE}}, \\
 Z_{CPE} &= \frac{1}{Q_d (j\omega)^d} \quad \text{ja} \\
 Z_W &= \sqrt{\frac{R_d}{j\omega C_d}} * \coth \sqrt{j\omega R_d C_d}
 \end{aligned} \tag{54}$$

MEISP-ohjelmalla ratkaistujen parametriarvojen ja Matlabissa esitetyn yhtälön avulla piirrettiin sovituskäyrät, jotka ovat esitetty kuvassa 38. Kuvassa on esitetty mittaukset kolmella eri varaustasolla ja niitä vastaavat sovituksat  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa. Muissa lämpötiloissa piirretyt sovituksat ovat liitteessä 1.



Kuva 38: Sovitetut impedanssikäyrät  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa

Ekvivalenttipiirimallista on luotu simulointimalli Simulink-ohjelman avulla, joka on esitetty kuvassa 39. Mallissa on käytetty taulukkoja, joihin on sijoitettu sovitetuilla impedanssikäyriä ratkaistut komponenttiparametrit. Liitteessä 2 on esitetty komponenttiparametriarvot neljässä eri lämpötilassa sekä kolmessa varaustilassa, joita on käytetty simulointimallissa. Komponenttiparametrien väliset arvot muodostetaan Simulink-mallissa interpoloimalla.



Kuva 39: Ekvivalenttipiirimalli esitettyä Simulink-ohjelmassa

Mallia varten ei mitattu napajännitteen käyttäytymistä varaustilan funktiona, sillä sen mittaaminen olisi kestänyt liian kauan. Diplomityön [49] yhteydessä oli mitattu kyseinen jännitekäyrä. Jännitekäyrä on kuitenkin ilmeisesti mitattu hieman väärin, sillä mittaukset ovat tehty todennäköisesti akun purkutilanteessa tai hyvin pikaisesti purkuhetken jälkeen, jolloin jännitteessä esiintyy vielä ajautumista. Tällöin jännitekäyrä ei korreloi täysin tämän diplomityön napajännitteisiin eri lämpötiloissa ja varaustiloissa. Todellisen napajännitteen mittaus tulisi suorittaa esimerkiksi 5 %:n tai sitä pienemmän varaustilan muutoksien välein. Muutoksien jälkeen akun tulisi olla useampi tunti rasittamattomana, jotta sen napajännite tasaantuisi. Mittaukset tulisi myös suorittaa eri lämpötiloissa, jolloin kylmemmissä lämpötiloissa todennäköisesti jouduttaisiin odottamaan yhä kauemman napajännitteen tasaantumista.

Esitetyn simulointimallin (kuva 39) sisääntuloina ovat akusta otettu (-) tai akkuun ladattu (+) *akkuvirta*, *lämpötila* ja alkuhetken varaustila *soc0*. Ulostulona on vain kuormitetun akun napajännite *uLoad*. Mallin ulostulona voisi olla myös hyötysuhde, sillä mallissa esiintyvät tarvittavat häviökomponentit.

Mallin yläosassa integroidaan akusta otettua tai akkuun ladattua virtaa (*akkuvirta*), jolloin saadaan kulutettu ampeerituntimäärä. Alkuhetken varaustilan arvon ja lasketun eli kulutetun virran perusteella lasketaan sen hetkinen varaustilan arvo (% *SOC*). Varaustilan perusteella etsitään sen hetkinen akun napajännite taulukosta interpoloimalla ja saadaan avoimen piirin napajännite (*uOpen*).

Mallin alaosassa lasketaan kunkin häviökomponentin: ohmisten häviöiden, varauksensiirron, kaksoiskerroksen ja aineensiirron aiheuttama jännitehäviö. Häviökomponenttien sisältämät parametrit haetaan taulukosta, jossa varaustilojen ja lämpötilojen väliset parametrit muodostetaan interpoloimalla.

ZARC-impedanssin mallintamiseen on käytetty kuvan 10 RC-piirirakennetta, joiden  $R_n$  :t ja  $C_n$  :t ovat laskettu lausekkeilla (29) – (36) käyttäen taulukon 2 sovitusker-toimia. Simulink-mallin yhteydessä ZARC-impedanssin yhtälöt ratkaistiin aikatasossa eli käytännössä ZARC-impedanssin sisältämän kapasitanssin mallintamisessa käytettiin yhtälöä

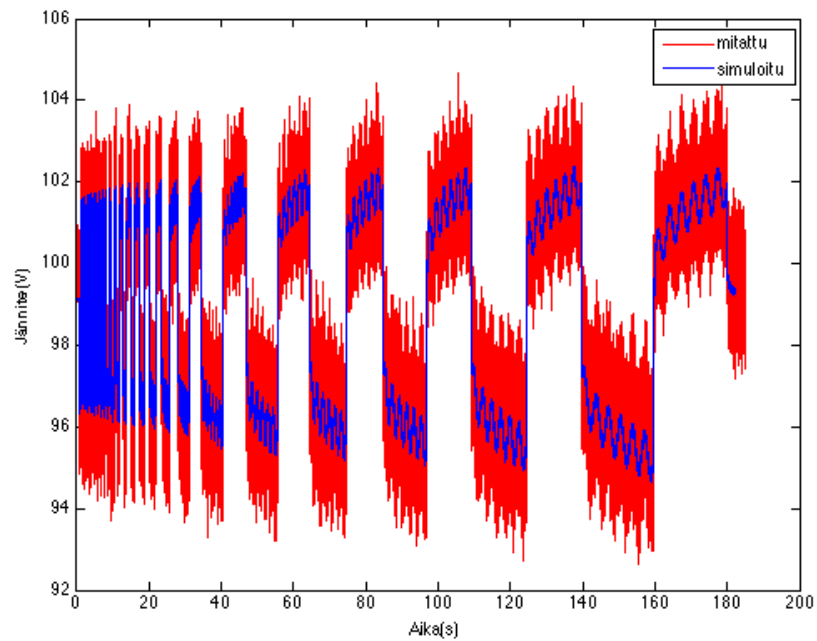
$$u(t) = \frac{1}{C} \int i(t) dt \quad (55)$$

Lopuksi ZARC-impedanssin sisältämien RC-piirien aiheuttamat jännite-muutokset summattiin yhteen ja saatiin *uZARC*.

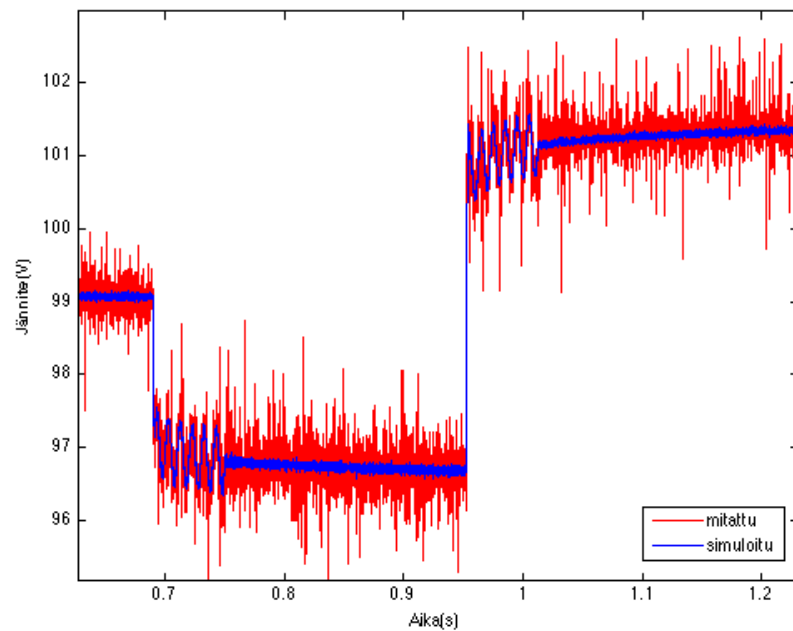
Warburg-impedanssin mallintamiseen on käytetty kuvan 16 RC-piirirakennetta, jossa esiintyvät  $R_n$  :t ja  $C_n$  :t ovat laskettu lausekkeilla (49) ja (50). Warburg-impedanssia mallinnettiin 50:llä RC-rinnankytkennällä, jotta saatiin riittävä tarkkuus, kuten kuvalla 17 perusteltiin. Samoin kuin ZARC-impedanssin yhteydessä, myös Warburg-impedanssin eli *DIFopen*-lohkon yhteydessä RC-piirien aiheuttamat jännitemuutokset summattiin yhteen ja saatiin *uDIFopen*. Lohkojen sisällöistä on esitetty kuvat liitteessä 2.

## 7.1 Simulointitulokset

Simuloinnit ovat suoritettu käyttäen mitattua virtasignaalia sisääntulona, jossa purku-tilanteen tasavirtakomponentti on -45 A, lataustilanteen +45 A ja näihin summautuneena 9 A siniaaltovirta. Aiemmin kerrottiin, että simulointimallin parametrit määritettiin käyttäen vain mittausdataa, jossa ei ollut mukana -45 A ja +45 A tasavirtatasoa. Simuloinnit ovat kuitenkin tehty käyttämällä tasavirtakomponentteja, jotta simulointituloksia voidaan verrata mitattuihin datoihin. Samalla voidaan esittää kuinka hyvin parametrien määrittäminen onnistuu mittauksilla ilman tasavirtakomponentteja. Kuvassa 40 on esitetty simuloitu ja mitattu napajännite lämpötilassa +20 °C:ssa ja varaustilan ollessa 80 %, josta 100 Hz:n osio on esitetty kuvassa 41.



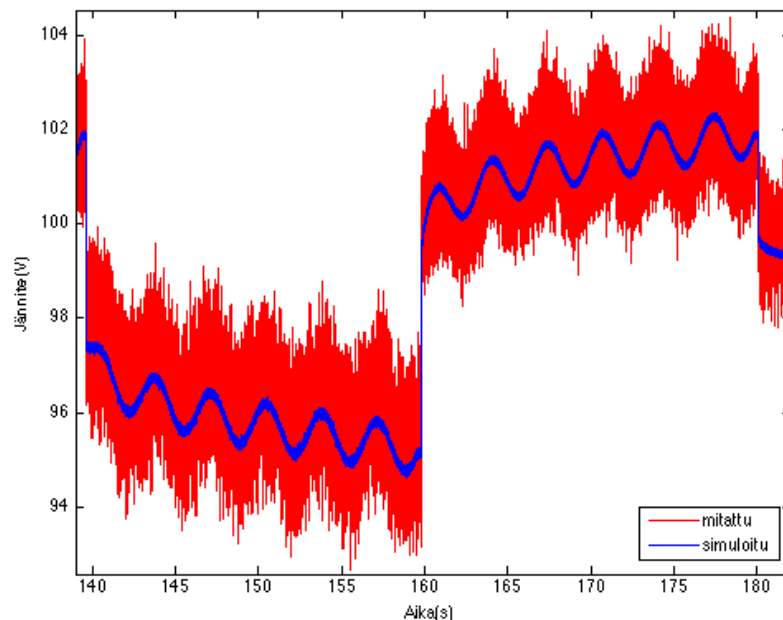
Kuva 40: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 80 %



Kuva 41: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus oli  $100\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 80 %

Mitatun signaalin vaihtovirta-amplitudi näyttää paljon suuremmalta kuin simuloidun datan. Todellisuudessa se on mittauksissa esiintynyttä häiriötä, jonka taso voidaan havaita aivan mittauksien alussa, kun akkuun ei kulje virtaa. Kuvista nähdään, että simuloitu jännitevaste kuitenkin seuraa hyvin mitatun jännitevasteen tasoa. Kuvissa ensiksi on purkujakso ja sitten latausjakso. Simulointi toteuttaa kummankin jakson todella hyvin. Kuvan alussa, ennen purkujaksoa, näkyy hyvin häiriön perustaso, kun akkuun ei vielä kulje virtaa.

Kuvassa 42 on esitetty purku ja latausjakso 0.3 Hz taajuudella, jossa simulointi vastaa hyvin mittauksia, kun muistetaan mittauksissa esiintyvä häiriö. Ilman häiriötä mitattu jännitevaste ja simuloitu jännitevaste näyttäisivät hyvin kaltaisiltaan.

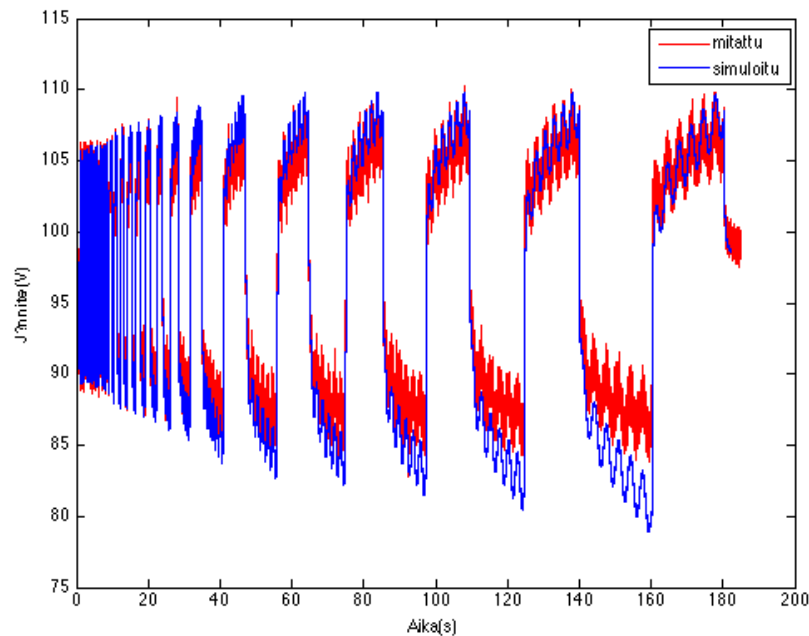


*Kuva 42: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus oli 0.3 Hz, kun lämpötila oli  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 80 %*

Kuvasta 43 nähdään, että laskettaessa lämpötila  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen, niin purkujaksolla simuloinnin ja mittauksien välillä esiintyy eroavaisuuksia. Syy tähän johtuu siitä, että simulointimalli olettaa purkutilanteen ja lataustilanteen symmetriseksi. Simuloidun ja mitatun jännitevasteen ero syntyy lämpötilan laskiessa, kun akusto alkaakin toimimaan erilailla purku- ja lataustilanteissa. Tällöin simuloinnissa käytettävät komponentti-parametrit pitäisi pystyä mittaamaan erikseen lataus- ja purkutilanteissa. Parametrien mittaamisen ongelmana on kuitenkin se, että jännitevasteen keskiarvo muuttuu kuuden mittaussignaalin jakson aikana.

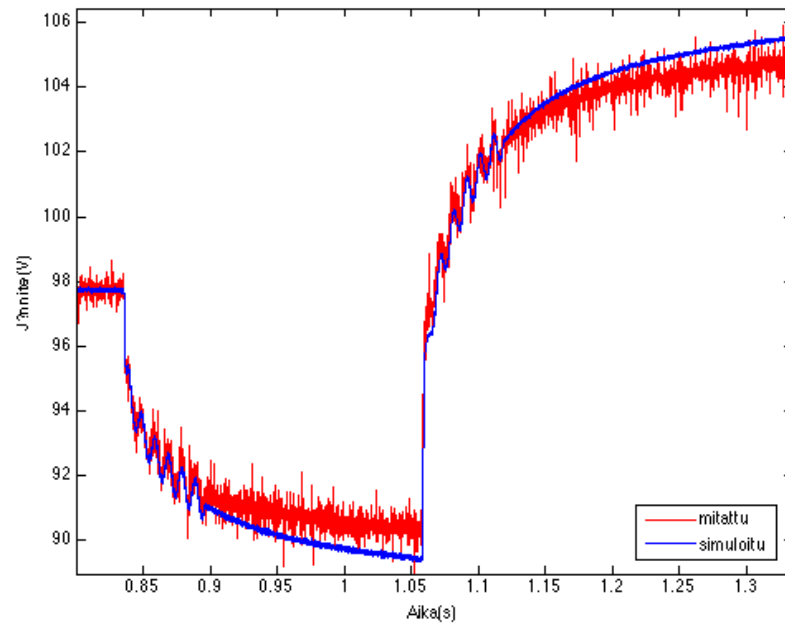
Kuvassa 43 mitatussa jännitevasteessa esiintyvät häiriöt näyttävät olevan pienemmät kuin kuvassa 40  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa. Tarkemmin tarkasteltuna huomataan, että kylmässä  $9\text{ A}$

vaihtovirtakomponentin aiheuttama jännitevaste on suurempi kuin 20 °C:ssa, koska häviöt ovat suuremmat. Kuvan skaalauksen vuoksi häiriöt vain näyttävät suhteessa pienemmiltä, vaikka todellisuudessa ovat yhtä suuria kuin kuvassa 40.



*Kuva 43: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $-8\text{ °C}$  ja SOC 35 %*

Kuvassa 44 on suurennettu kuvan 43 aluetta, kun purku-lataussyklin taajuus on 100 Hz. Huomataan, että suuremmilla taajuuksilla akusto käyttäytyy symmetrisemmin purku- ja lataustilanteessa kuin matalilla taajuuksilla. Symmetrinen käyttäytyminen saattaa kuitenkin johtua siitä, että mittaukset on tehty siirtymällä suurista taajuuksista mataliin. Se tarkoittaa, että akusto on alkanut lämmetä mittausten aikana kohti matalempia taajuuksia. Simulointimalli ei osaa kuitenkaan ennustaa akuston lämpenemistä, joka tulisi ottaa huomioon. Simulointimallin jännitevaste vastaa kuitenkin hyvin mitattua jännitevastetta, vaikkakin se ennustaa tasavirtakomponentin aiheuttamat jännitemuutokset hieman todellisuutta suuremmiksi. Simuloinnit on esitetty muissa lämpötiloissa liitteessä 3.



Kuva 44: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9 A$  ja  $I_{dc} = \pm 45 A$ ), jonka taajuus oli 100 Hz, kun lämpötila oli  $-8^{\circ}C$  ja SOC 35 %

## 8 YHTEENVETO

Työssä selvitettiin litiumioniakuston impedanssikäyttäytymiseen vaikuttavia tekijöitä ja millaisia elementtejä niiden kuvaamiseen voidaan käyttää. Impedanssimallintamisen peruspiirinä toimi Randlesin piiri, johon tehtiin pieniä muutoksia, jotta piirillä voitiin kuvata mitatun datan impedanssikäyttäytymistä. Mitattuun kompleksitasoiseen impedanssispektriin sovitettiin muodostetun ekvivalenttipiirimallin tuottama impedanssispektri eli ratkaistiin ekvivalenttipiirimallin komponenttiparametrit. Sovituksessa käytetyn ekvivalenttipiirimallin impedanssielementeille haettiin niiden matemaattisia malleja vastaavat approksimoidut ratkaisut, jotka sisälsivät vain R, L ja C komponentteja. Tällöin ekvivalenttipiirimallista voitiin muodostaa Simulink-malli, jota käytettiin lopullisten simulaatioiden muodostamiseen.

Simuloinnit tehtiin käyttämällä mittauksien yhteydessä mitattua sisäänmenovirtaa sisäänmenona simulointimallille. Sisäänmenovirta koostui kahdesta tasavirtatasosta -45 A ja +45 A ja niiden päällä olevasta siniaaltovirrasta, jonka amplitudi oli 9 A. Simuloinnit toteutettiin neljässä eri lämpötilassa -8, 0, 10 ja 20 °C ja kolmessa eri varaustilassa 30 tai 35, 50 tai 55 ja 80 % riippuen missä varaustilassa mittaukset oli suoritettu. Simulointi 20 °C lämpötilassa ja 80 % varaustilassa vastasi erittäin hyvin mittaustuloksia. Kun lämpötilaa alennettiin, niin erityisesti purkaustilan käyttäytyminen ei vastannut täysin mittaustuloksia. Simulointimalli ennusti purkaustilan häviöt todellisuutta suuremmiksi. Simulointimallissa purkaustilan häviökomponentit olivat yhtä suuria kuin lataustilassa, sillä komponenttiparametrit määritettiin mittaustuloksesta, jossa ei ollut tasavirtakomponentteja, joka määrittää lataus- ja purkaustilan. Seuraavassa tarkastelussa tulisi simulointimallia parantaa määrittämällä komponenttiparametrit erikseen purkaustilassa ja lataustilassa. Sen lisäksi tulisi myös mitata napajännitteen käyttäytyminen eri varaustiloissa, kun akkua ei kuormiteta. Kuormittamattoman tilan mittauksissa tulisi huomioda napajännitteen ajautuminen varaustilan muutoksen jälkeen.

Simuloidut jännitevasteet kuitenkin vastasivat yllättävän hyvin mitattuja jännitevasteita. Olettamalla lataus- ja purkaustilan häviöt yhtäsuuriksi ei aiheutunut merkittävän suurien eroja mitatun ja simuloidun datan välillä käytetyissä toimintapisteissä. Jatkossa akusto tulisi mitata ja simuloida eri toimintapisteissä ja verrata jännitevasteita keskenään, jotta nähtäisiin, kuinka hyvin malli toimii kokonaisuudessaan. Todennäköisesti yksi syy miksi akusto toimii niin symmetrisesti lataus- ja purkaustiloissa on se, että kyseessä on useista akuista koostuva kokoonpano, joiden yksilöllistä latausta ja purkausta ohjaa akuston hallintajärjestelmä (BMS).



## LÄHDELUETTELO

- 1 Linden, D. & Reddy, T.B. Handbook of batteries. 3<sup>rd</sup> Edition. New York 2002. McGraw-Hill. 1454 p.
- 2 The Electropaedia. Battery and Energy Technologies [WWW]. [viitattu 15.4.2013]. Saatavissa: <http://www.mpoweruk.com/>.
- 3 Vuorilehto, Kai. Tekniikan tohtori, akku- ja paristokonsultti. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Esitys 16.5.2013
- 4 Vuorilehto, Kai. Kai Vuorilehdon akkuserivitus FIMAlle. toinen versio. Helsinki 2010. 14 s.
- 5 Kallio, T., Santasalo-Aarnio, A. & Rauhala, T. sähkökemistejä. Aalto yliopisto, Kemian laitos. Vierailu 15.3.2013
- 6 Yamaguchi, Y., Shiota, M., Hosokawa, M., Nakayama, Y., Hirai, N. & Hara., S. 2001. Study of charge acceptance for the lead-acid battery through in situ EC-AFM observation — influence of the open-circuit standing time on the negative electrode. Journal of Power Sources 102, 1-2 , s. 155-161.
- 7 Hännikäinen, S. Akuston liittäminen hybridijärjestelmään. Diplomityö. Tampere 2010. Tampereen teknillinen yliopisto, Sähköenergiatekniikan laitos. 71 s.
- 8 Buller, S. Impedance-Based Simulation Models for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems. Väitöskirja. Aachen 2003. RWTH Aachen University, Institute for Power Electronics and Electrical Drives. 138 s.
- 9 Center of Power Electronics Systems. Black-box Modular-Terminal-Behavioral Modeling of Power Electronics Converters [WWW]. [viitattu 22.4.2013]. Saatavissa: [http://www.cpes.vt.edu/public/showcase/black\\_box.php](http://www.cpes.vt.edu/public/showcase/black_box.php)
- 11 SMG-1100 Piirianalyysi 1. Luentomoniste. Tampere. Tampereen teknillinen yliopisto, Elektroniikan laitos.

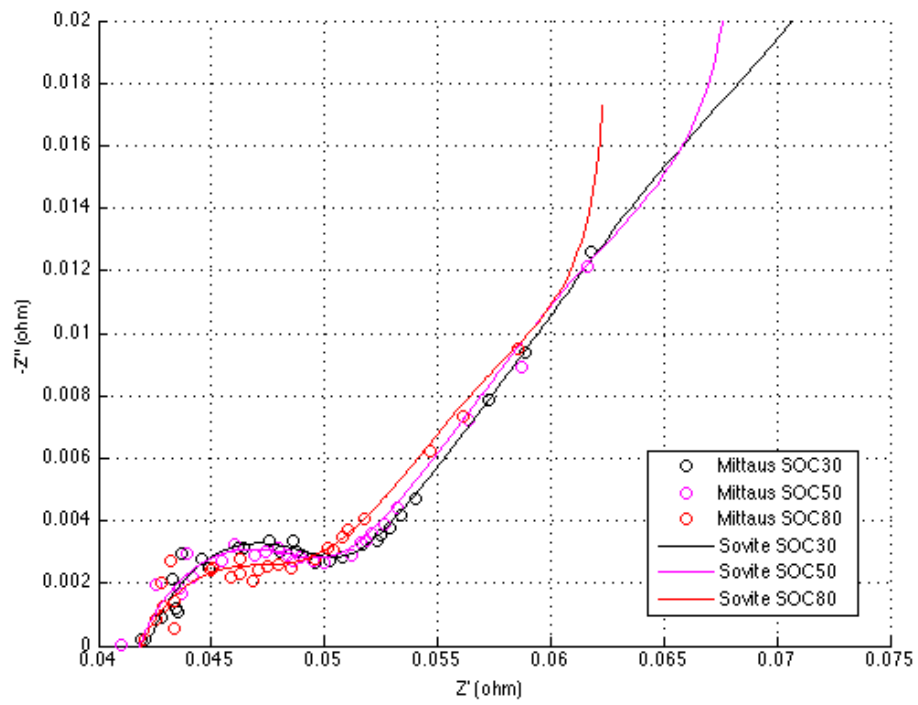
- 10 Ramamurthy, A., Notani, S. & Bhattacharya, S. Advanced Lithium Ion Battery Modeling and Power Stage Integration Technique. Raleigh 2010. North Carolina State University. 8 s.
- 12 Yuan, X-Z., Song, C., Wang, H. & Zhang, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells – Fundamentals and Applications. London 2010, Springer. 413 s.
- 13 Orazem, M.E. & Tribollet, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. New Jersey 2008, John Wiley & Sons. 523 s.
- 14 Karden, E. Using low-frequency impedance spectroscopy for characterization, monitoring and modeling of industrial batteries. Väitöskirja. Aachen 2002. RWTH Aachen University, Institute for Power Electronics and Electrical Drives.
- 15 Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, Ch., Soczka-Guth, T. & Sauer, D.U. 2011. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. Journal of Power Sources 196, s. 5334-5341.
- 17 Tang, M. & Srinivasen, V. Battery Technologies and Markets: Addressing the Growing Demand for Electrical Energy Storage. Luentokalvot. Berkeley 2010. University of California, Berkeley.  
[viitattu 3.5.2013]. Saatavissa: <http://battery.berkeley.edu>
- 18 Gomez, J., Nelson, R., Kalu, E., Weatherspoon, M. & Zheng, J. 2011. Equivalent circuit model parameters of a high-power Li-ion battery: Thermal and state of charge effects. Journal of Power Sources 196, s. 4826-4831.
- 19 Falconer, I., Large, M. & Sefton I. PHYSICS 1 (LIFE SCIENCES) – Electricity. 11<sup>th</sup> edition. Luentomonisteet. Sydney 1993. The University of Sydney.  
[viitattu 3.5.2013]. Saatavissa:  
[http://www.physics.usyd.edu.au/super/life\\_sciences/electricity.html](http://www.physics.usyd.edu.au/super/life_sciences/electricity.html)
- 20 Princeton Applied Research. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy - Application Note AC-1. [viitattu 2.6.2013]. Saatavissa:  
<http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>
- 21 Grahame, D.C. Mathematical Theory of the Faradaic Admittance: Pseudocapacity and Polarization Resistance. J. Electrochem Soc. 1952.

- 22 Muralidharan V.S. 1997. Warburg impedance – basics revisited. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 44, 1, s. 26-29.
- 24 Buller, S., Thele, M., Doncker, R. & Karden, E. 2005. Impedance-Based Simulation Models of Supercapacitors and Li-Ion Batteries for Power Electronic Applications. *IEEE Transactions on Industry Applications* 41, 3, s. 742-747.
- 26 Kawamura, T., Okada, S. & Yamaki, J. 2006. Decomposition reaction of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* 156, s. 547-554.
- 25 Lia, L., Zuo, P., Ma, Y., Chen, X., An, Y., Gao, Y. & Yin, G. 2012. Effects of temperature on charge/discharge behaviors of  $\text{LiFePO}_4$  cathode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 60, s. 269-273.
- 27 Zhang, S.S., Xu, K. & Jow, T.R. 2004. Electrochemical impedance study on low temperature of Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 49, s. 1057-1061.
- 28 Momma, T., Matsunaga, M. & Osaka, T. 2012. Ac impedance analysis of lithium ion battery under temperature control. *Journal of Power Sources* 216, s. 304-307.
- 29 Ishikawa, H., Mendoza, O., Sone, Y. & Umeda, M. 2012. Study of thermal deterioration of lithium-ion secondary cell using an accelerate calorimeter (ARC) and AC impedance method. *Journal of Power Sources* 198, s. 236-242.
- 30 Picciano, N. Battery Aging and Characterization of Nickel Metal Hydride and Lead Acid Batteries. Kandidaatintyö. Ohio 2007. The Ohio State University.
- 31 Baronti, F., Fantechi, G., Leonardi, E., Roncella, R. & Saletti, R. Effective modeling of temperature effects on lithium polymer cells. *Electronics, Circuits, and Systems (ICECS)*, 2010 17th IEEE International Conference, Ateena, Kreikka, Joulukuu 12-15, 2010. University of Pisa, Italia. s. 990-993.
- 32 Pendergast, D., Demauro, E.P., Fletcher, M., Stimson, E. & Mollendorf, J.C. 2011. A rechargeable lithium-ion battery module for underwater use. *Journal of Power Sources* 196, s. 793-800.

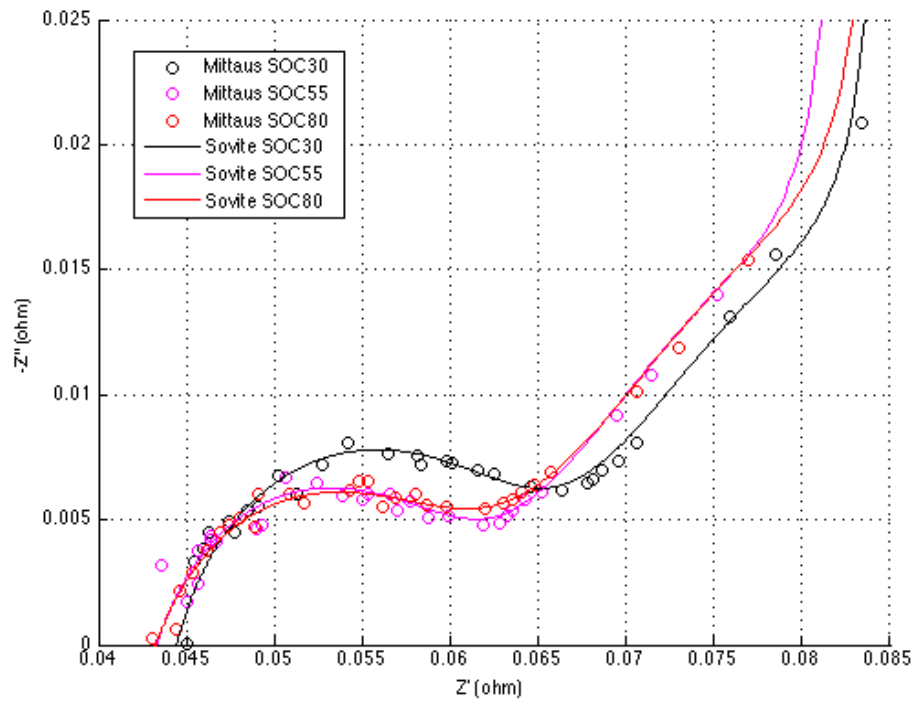
- 33 Li, J., Yuan, C.F., Guo, C.H., Zhang, Z.A., Lai, Y.Q. & Liu, J. 2012. Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  and graphite/Li half cells. *Electrochimica Acta* 59, s. 69-74.
- 34 Li, C., Hua, N., Wang, C., Kang, X., Wumair, T. & Han, Y. 2011. Effects of  $\text{Mn}^{2+}$  -doping in  $\text{LiFePO}_4$  and the low temperature electrochemical performances. *Journal of Alloys and Compounds* 509, s. 1897-1900.
- 35 Smart, M.C., Ratnakumar, B.V., Whitcanack, L., Chin, K., Rodriguez, M. & Surampudi, S. 2002. Performance Characteristics of Lithium Ion Cells at Low Temperatures. Jet Propulsion Laboratory.
- 36 Au, G., Locke, L. & Rafferty, J. 2001. Performance and Characteristics of Large Lithium Ion Cells with Low Temperature Electrolyte. IEEE AESS Systems Magazine. US Army CECOM RDEC.
- 37 Battery University. Cadex Electronics Inc [WWW]. [viitattu 23.4.2013]. Saatavissa: <http://batteryuniversity.com/learn/>
- 38 Chemical Kinetics and Dynamics. Collision and activation: the Arrhenius Law [WWW]. [viitattu 22.4.2013]. Saatavissa: <http://www.chem1.com/acad/webtext/dynamics/dynamics-3.html>
- 39 Vuorilehti, K. & Karppinen, J. Grafiittielektrodit. Aalto-yliopisto. Esitys.
- 41 Allen, J.L., Jow, T.R. & Wolfenstine, J. 2005. Low temperature performance of nanophase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of Power Sources* 159, 2, s. 1340-1345.
- 42 USABC Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual. Revision 2. 1996. United States Advanced Battery Consortium LLC. [viitattu 3.5.2013]. Saatavissa: [http://avt.inl.gov/battery/pdf/usabc\\_manual\\_rev2.pdf](http://avt.inl.gov/battery/pdf/usabc_manual_rev2.pdf)
- 43 PNGV Battery Test Manual, Revision 3. 2001. Partnership for a New Generation of Vehicles. [viitattu 3.5.2013]. Saatavissa: [http://avt.inl.gov/battery/pdf/pngv\\_manual\\_rev3b.pdf](http://avt.inl.gov/battery/pdf/pngv_manual_rev3b.pdf)
- 44 Diagnostic Examination of Generation 2 Lithium-Ion Cells and Assessment of Performance Degradation Mechanisms. Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division. USA 2005, 196 s.

- 45 Ilmiömallinnus prosessimetallurgiassa – Evansin diagrammit. Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. [viitattu 3.1.2013]. Saatavissa: [cc.oulu.fi/~kamahei/z/education/477412S/IMPM-12-04-04.ppt](http://cc.oulu.fi/~kamahei/z/education/477412S/IMPM-12-04-04.ppt).
- 46 Lai, W. 2007. Impedance Spectroscopy as a Tool for the Electrochemical Study of Mixed Conducting Ceria. Väitöskirja. Pasadena 2007. California Institute of Technology. 152 s.
- 47 Kim, S-H., Choi, W., Lee, K-B. & Choi, S. 2011. Advanced Dynamic Simulation of Supercapacitors Considering Parameter Variation and Self-Discharge. IEEE Transactions ON Power Electronics 26, 11. s. 3377-3385.
- 48 Bree, P.J. Prediction with Online Estimated Lead Acid Battery Models. Diplomityö. Eindhoven 2006. Eindhoven University of Technology, Department of Electrical Engineering, Control Systems. 23 s.
- 49 Jokipii, J. Rinnakkaisten energiavarastojen käyttö hybridijärjestelmässä. Diplomityö. Tampere 2011. Tampereen teknillinen yliopisto, Sähköenergiatekniikan laitos. 82 s.
- 50 LFP300HES Energy Module. Datalehti. K2 Energy Solutions, Inc. [viitattu 3.5.2013]. Saatavissa: <http://liionbms.com/pdf/k2/LFP300HES.pdf>

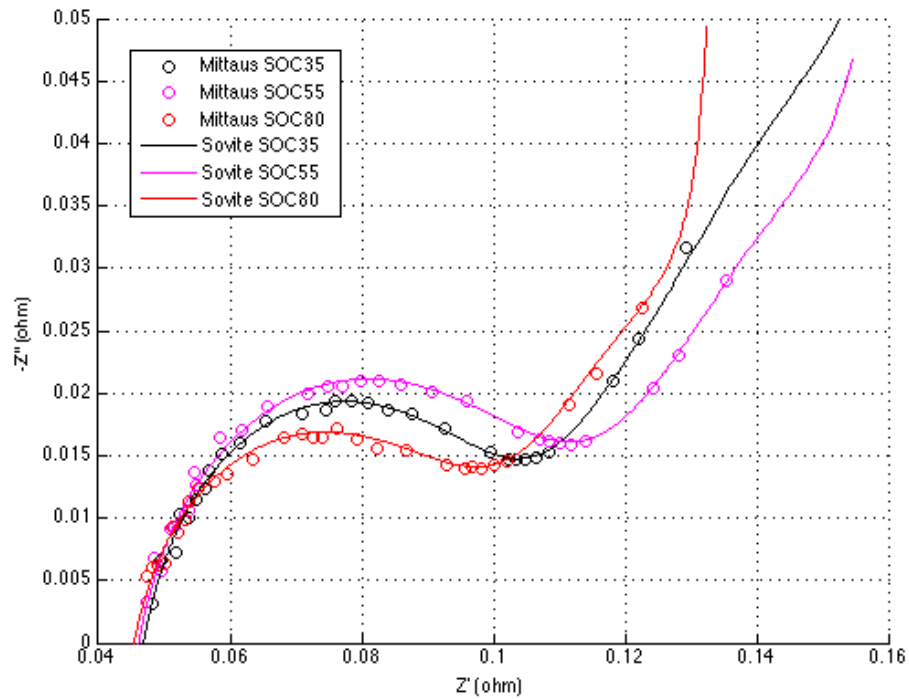
## LIITE 1: SOVITUSKÄYRÄT



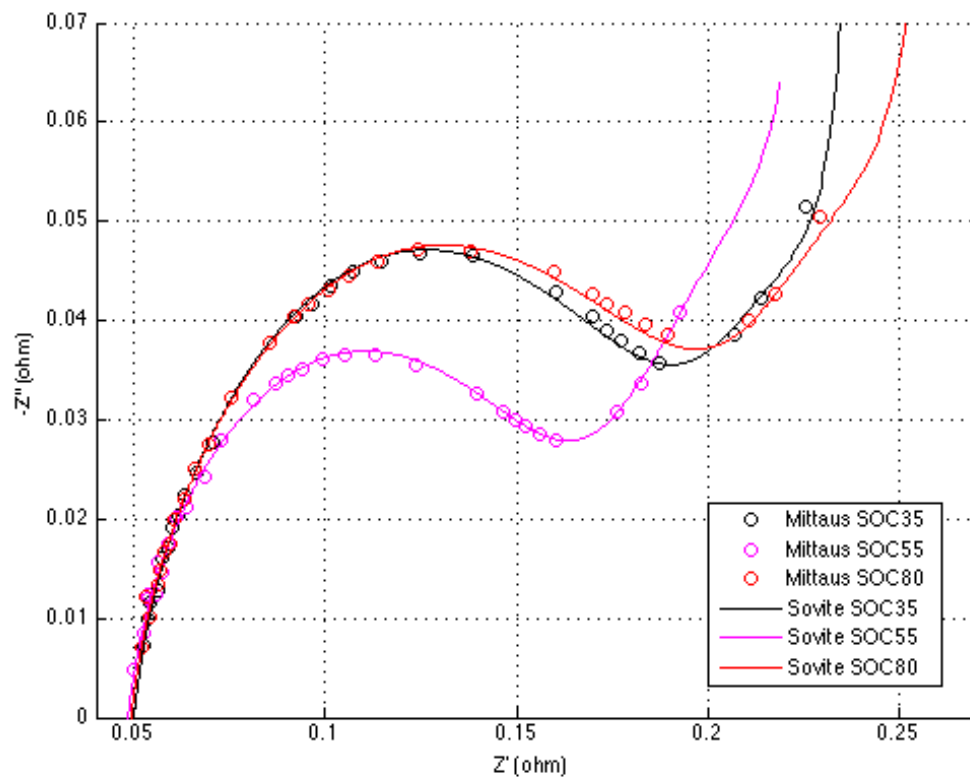
*Kuva 1: Akuston impedanssimittauksiin ekvivalenttipiirimallilla sovitetut impedanssikäyrät 20 °C:ssa*



Kuva 2: Akuston impedanssimittauksiin ekvivalenttipiirimallilla sovitetut impedanssikäyrät 10 °C:ssa



Kuva 3: Akuston impedanssimittauksiin ekvivalenttipiirimallilla sovitetut impedanssikäyrät 0 °C:ssa



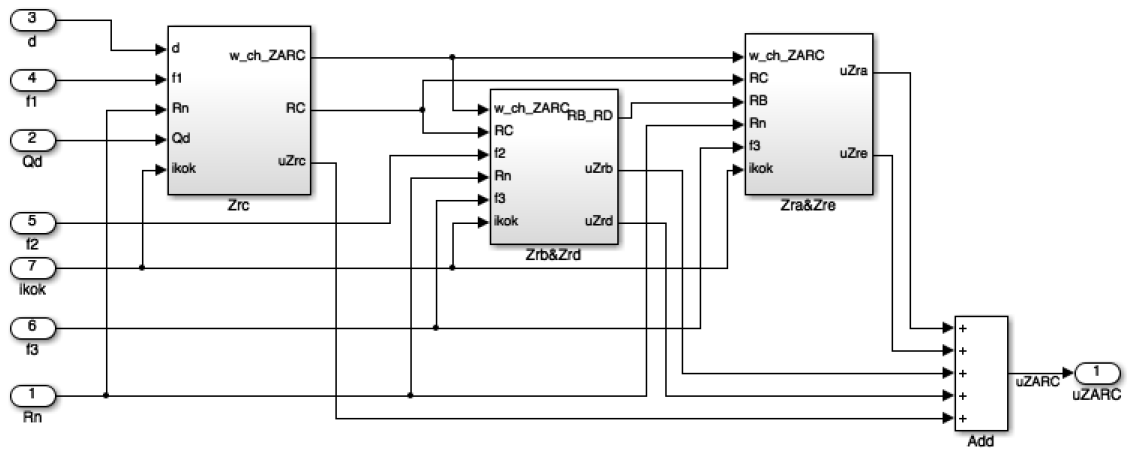
Kuva 4: Akuston impedanssimittauksiin ekvivalenttipiirimallilla sovitetut impedanssikäyrät -8 °C:ssa



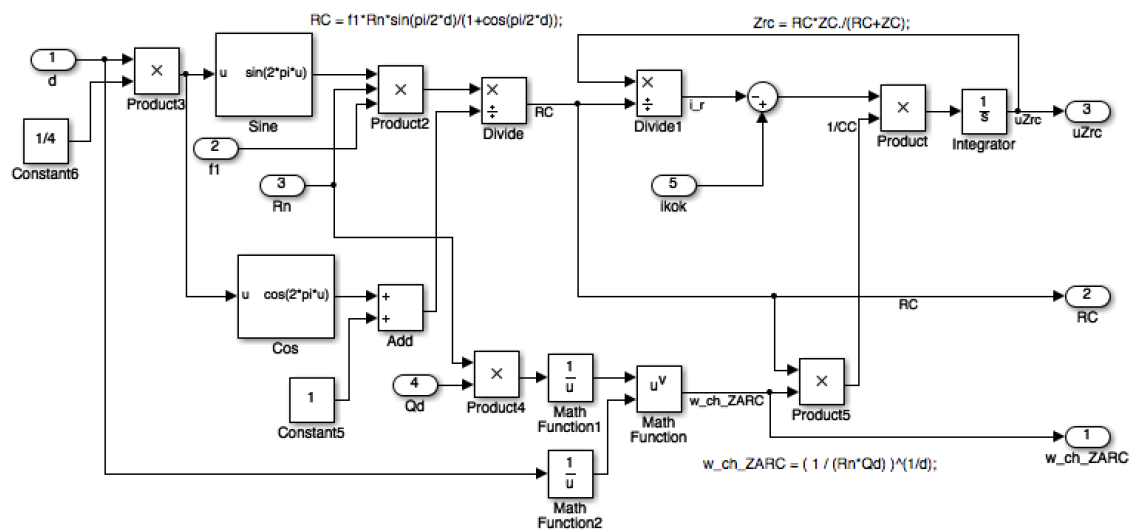
## LIITE 2: SIMULOINTIMALLIT

*Taulukko 1: Simulointimallissa käytetyt komponenttiparametrit*

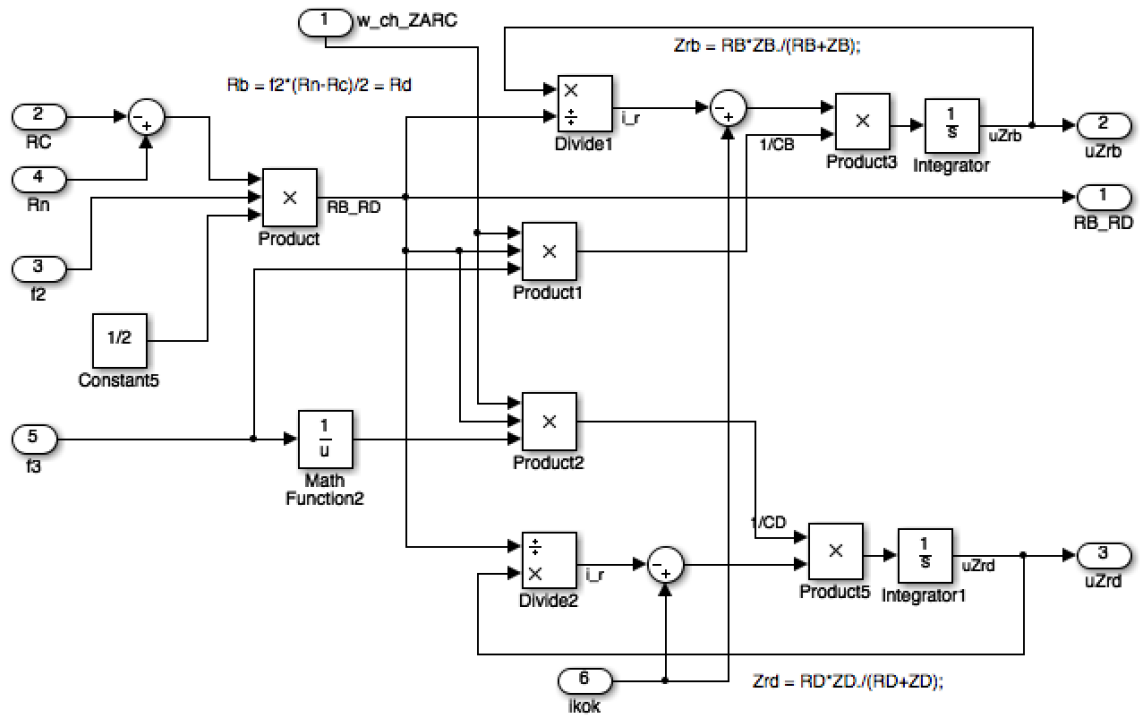
		Lämpötila (°C)			
Rn (Ω)		-8	0	10	20
SOC (%)	35	1.38003e-001	5.91680e-002	2.20896e-002	1.00817e-002
	55	1.17558e-001	7.01226e-002	2.26209e-002	1.11715e-002
	80	1.49053e-001	5.81415e-002	2.61940e-002	1.30367e-002
Rs (Ω)		-8	0	10	20
	35	4.4606e-002	4.1553e-002	4.1302e-002	3.9488e-002
	55	4.1558e-002	3.9254e-002	3.8267e-002	3.8001e-002
	80	4.2525e-002	3.8789e-002	3.5358e-002	3.5856e-002
Rd (Ω)		-8	0	10	20
	35	1.70032e-001	2.07083e-001	6.43637e-002	8.37785e-002
	55	2.07083e-001	1.55396e-001	6.43637e-002	6.05789e-002
	80	2.07083e-001	1.11811e-001	6.91915e-002	4.26652e-002
Cd (F)		-8	0	10	20
	35	1.48182e+002	4.68559e+002	2.90288e+002	1.10247e+003
	55	3.13495e+002	4.28406e+002	6.57267e+002	8.55248e+002
	80	2.14278e+002	3.24203e+002	5.91685e+002	9.39820e+002
Qd		-8	0	10	20
	35	8.30683e-001	1.11124e+000	1.11124e+000	2.05110e+000
	55	9.94787e-001	1.19641e+000	1.19641e+000	2.10758e+000
	80	9.42484e-001	1.46893e+000	1.46893e+000	3.89760e+000
d		-8	0	10	20
	35	6.95575e-001	6.81934e-001	7.35196e-001	7.65290e-001
	55	6.57735e-001	6.44505e-001	6.46621e-001	7.13125e-001
	80	6.59742e-001	6.16282e-001	5.73402e-001	5.26756e-001
Ls (H)		-8	0	10	20
	35	7.53456e-006	8.12826e-006	5.70139e-006	6.75112e-006
	55	9.82263e-006	1.00096e-005	7.46935e-006	8.16370e-006
	80	9.10746e-006	7.91526e-006	9.05731e-006	7.49270e-006



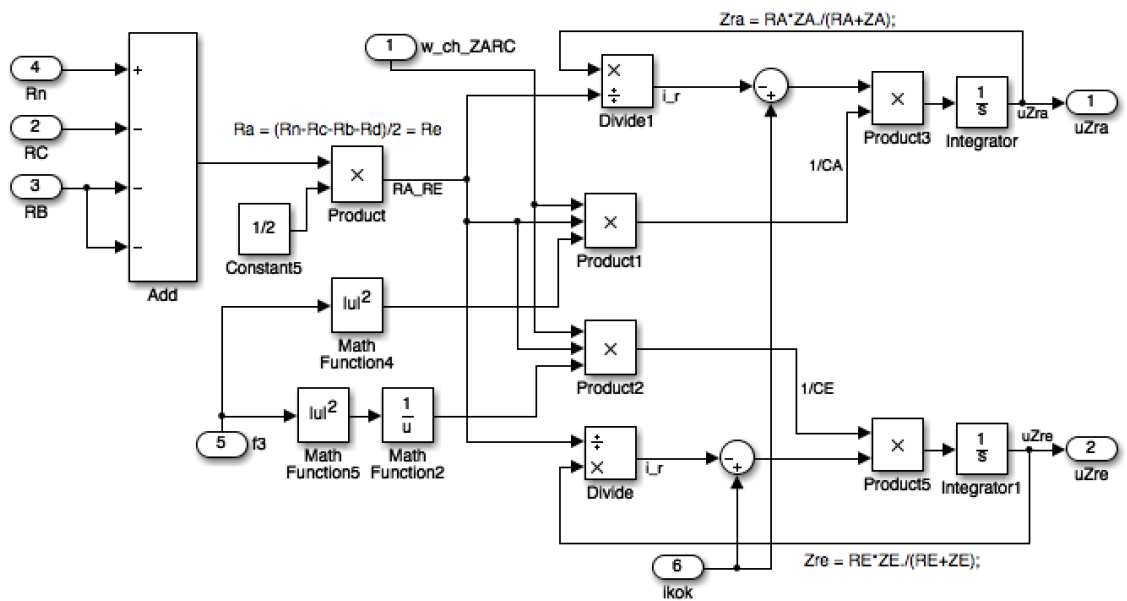
Kuva 5: ZARC-impedanssin simulointimalli



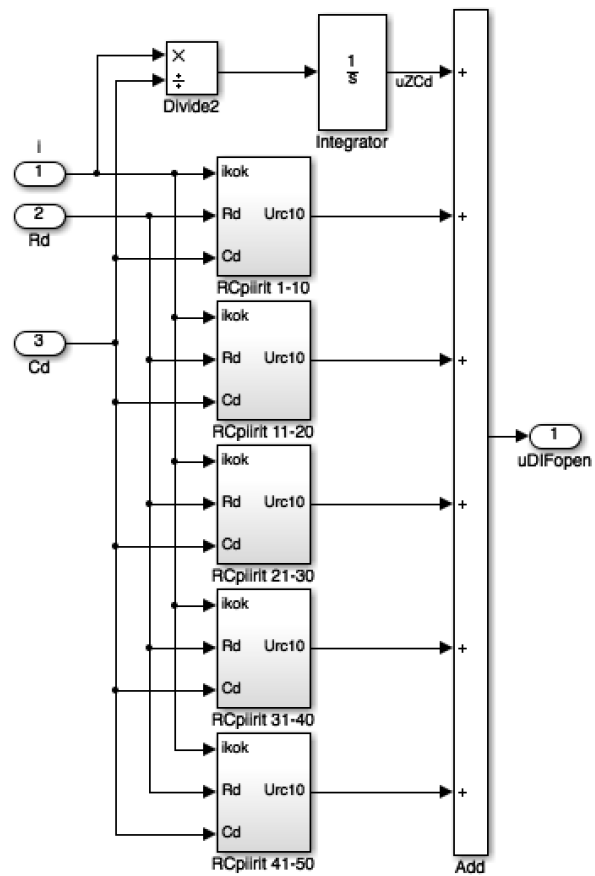
Kuva 6: Zrc:n simulointimalli



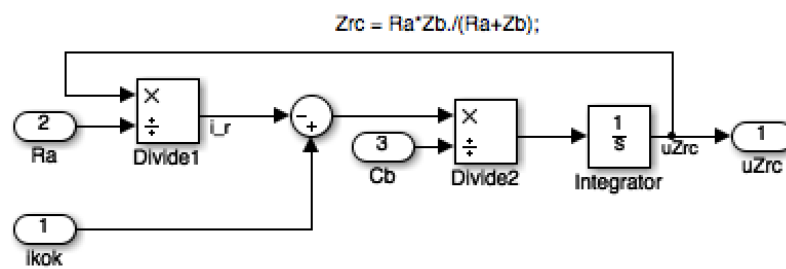
Kuva 7: Zrb:n ja Zrd:n simulointimalli



Kuva 8: Zra:n ja Zre:n simulointimalli

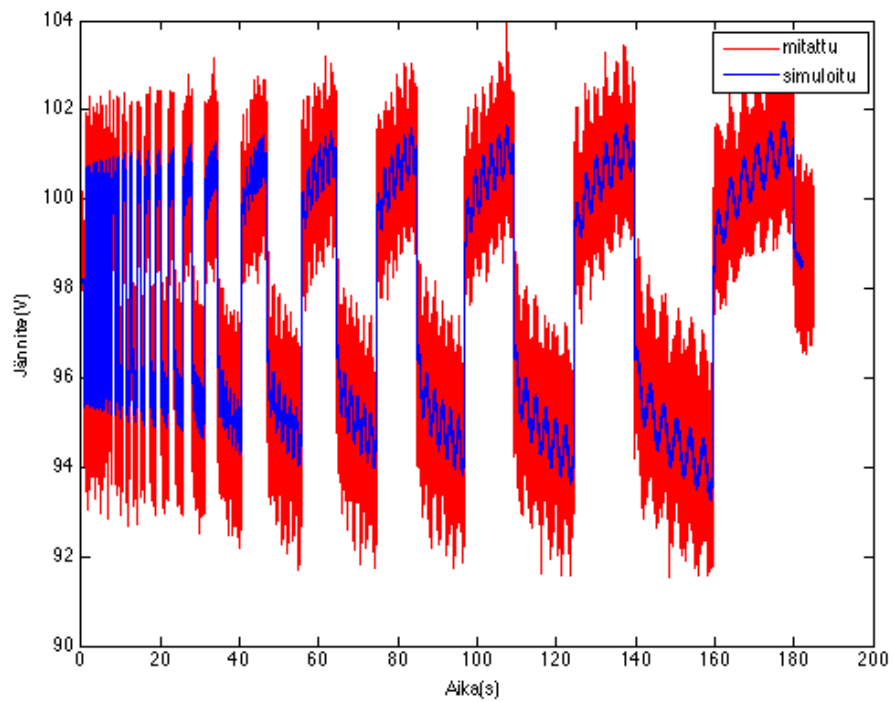


Kuva 9: DIFopen:n simulointimalli

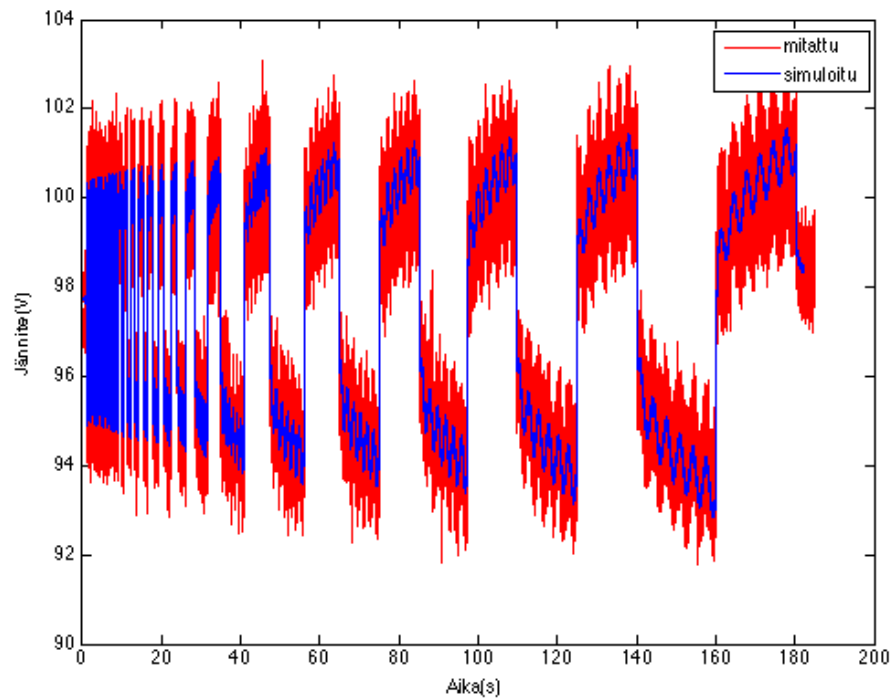


Kuva 10: Yhden RC-rinnan piirin simulointimalli

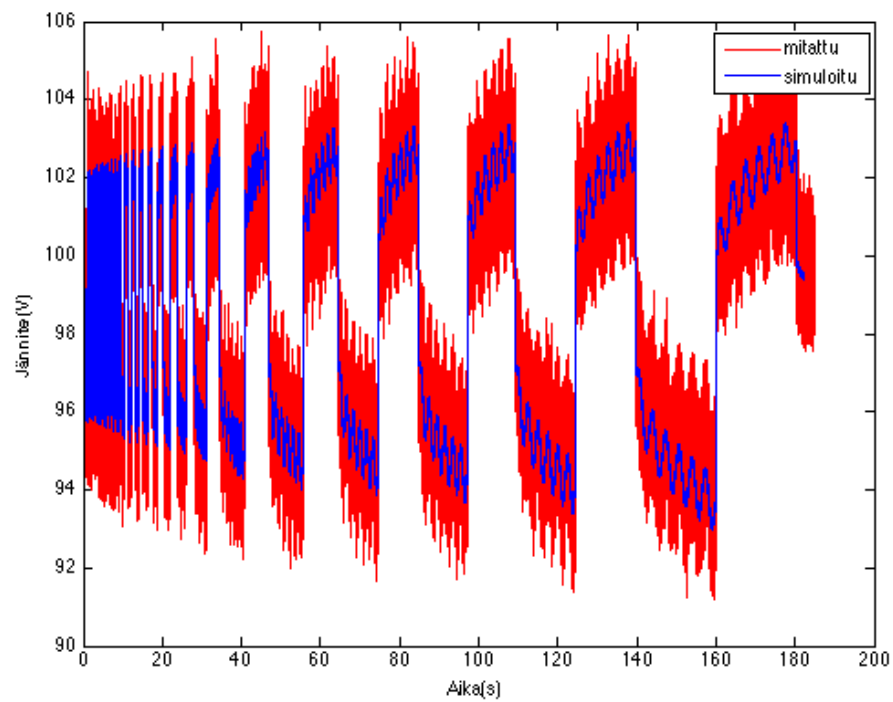
## LIITE 3: SIMULOINNIT



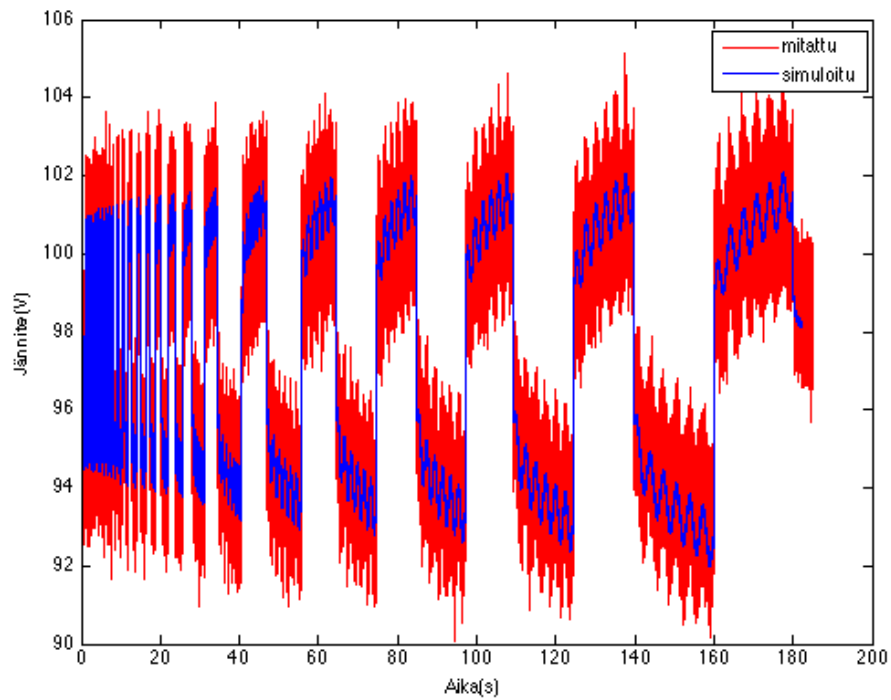
*Kuva 11: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 50 %*



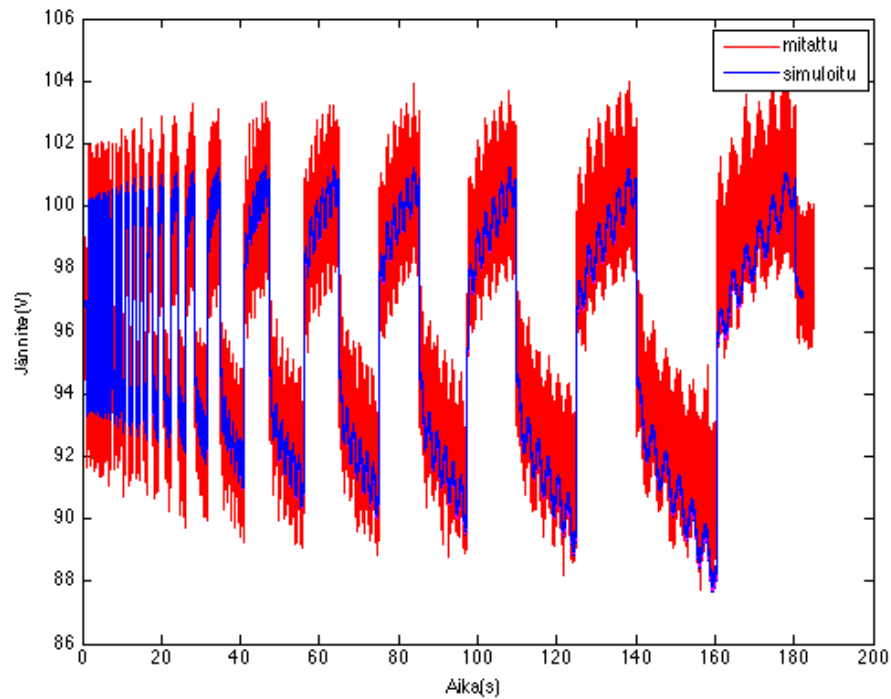
Kuva 12: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $20\text{ °C}$  ja SOC 30 %



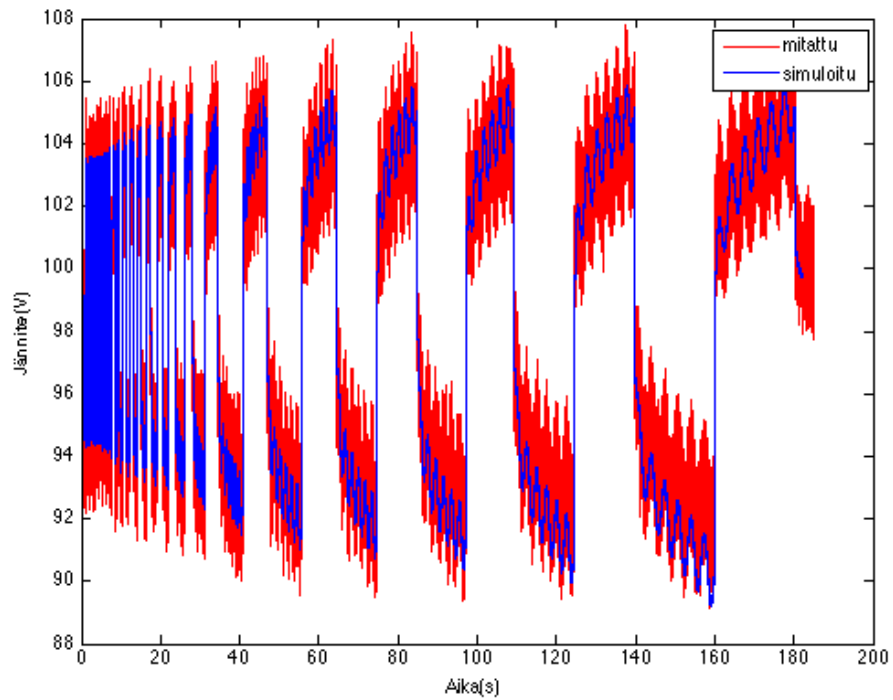
Kuva 13: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $10\text{ °C}$  ja SOC 80 %



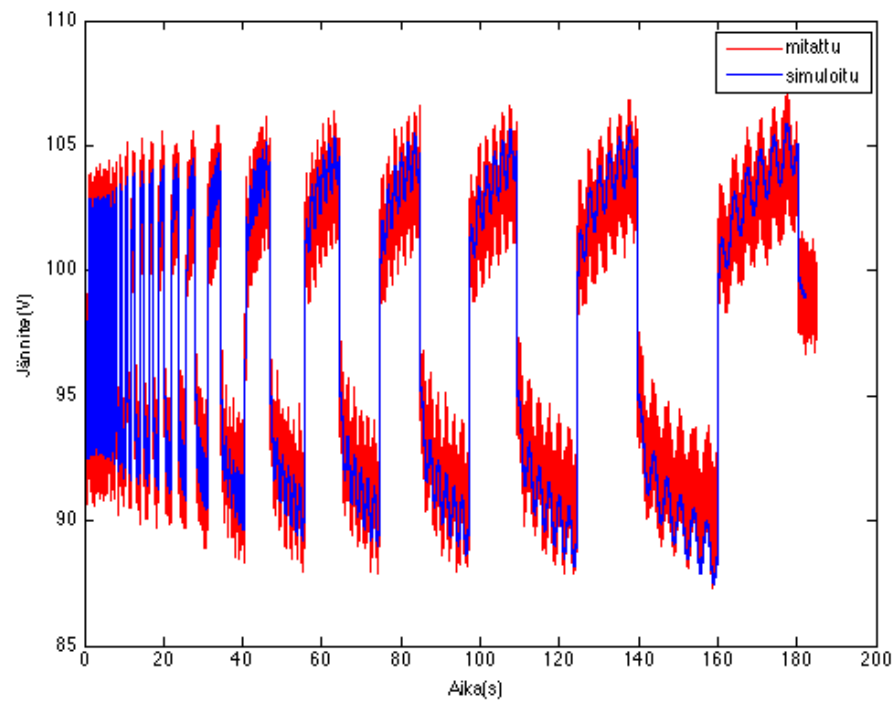
Kuva 14: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 55 %



Kuva 15: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 30 %

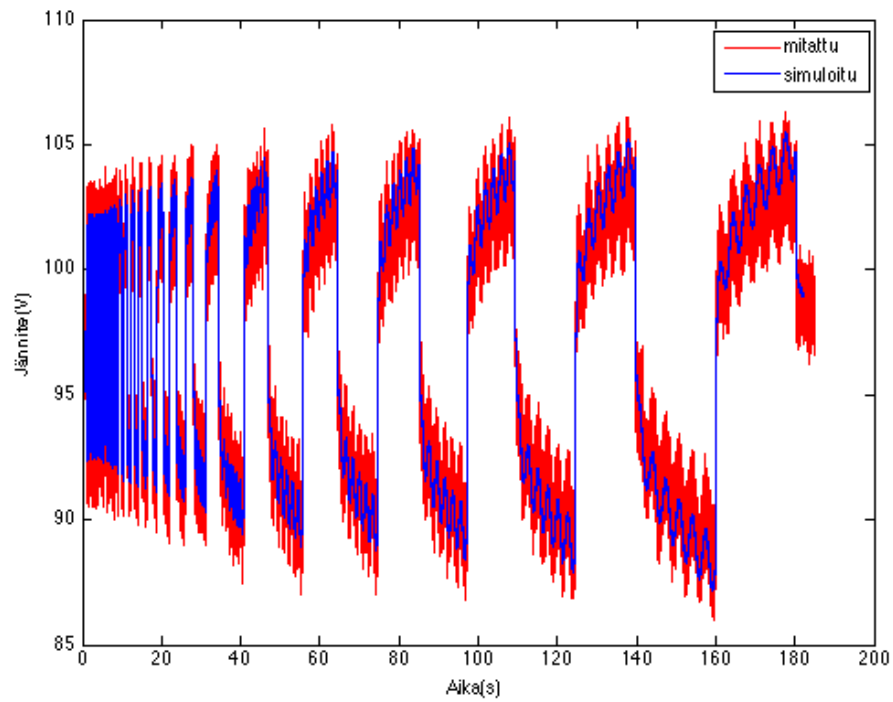


Kuva 16: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 80 %

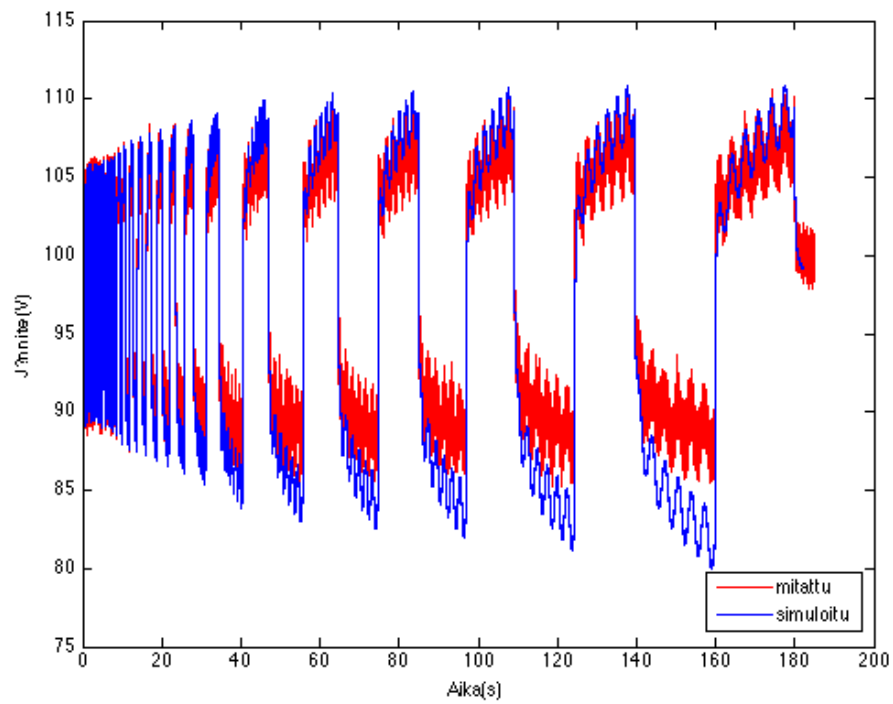


Kuva 17: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 55 %

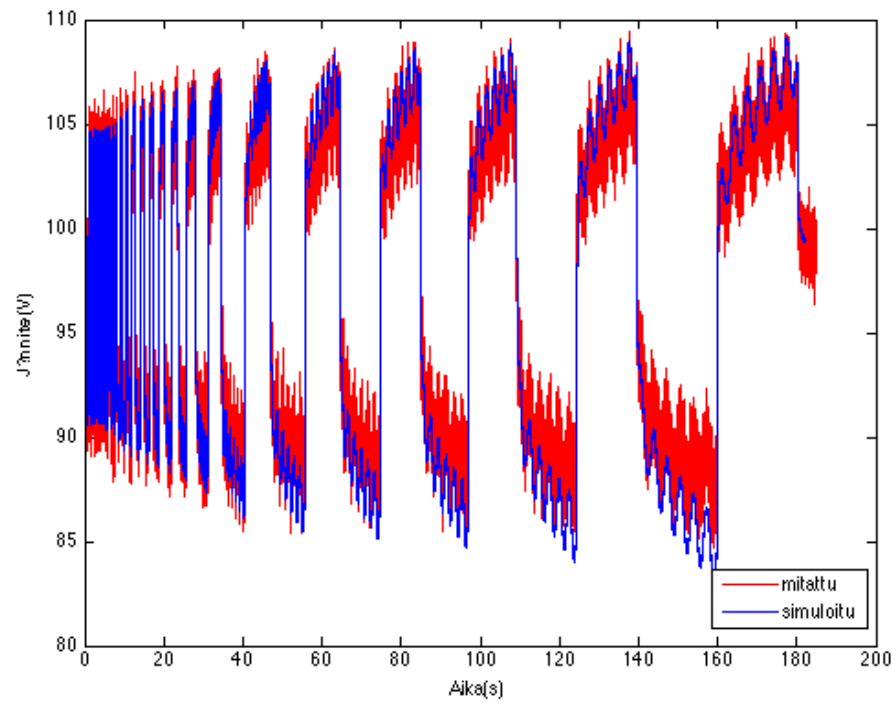




Kuva 18: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $0\text{ °C}$  ja SOC 35 %



Kuva 19: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $-8\text{ °C}$  ja SOC 80 %



Kuva 20: Simuloitu akuston napajännitettä kuormavirralla ( $I_{ac} = 9\text{ A}$  ja  $I_{dc} = \pm 45\text{ A}$ ), jonka taajuus muuttui  $100\text{ Hz} \rightarrow 0.3\text{ Hz}$ , kun lämpötila oli  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja SOC 55 %